

Koordinationspolymere aus BAI-Komplexen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Birte Cordes (geb. Böker)
aus Paderborn

1. Referent: Prof. Dr. Martin Bröring

2. Referent: Prof. Dr. Peter G. Jones

eingereicht am: 25.11.2015

mündliche Prüfung (Disputation) am: 25.01.2016

Druckjahr 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

B. Böker, S. Prikhodovski, M. Bröring, *BAI ligands for coordination polymers* (Vortrag), Coordination Chemistry Discussion Group, Norwich / Großbritannien, **2011**.

B. Böker, M. Bröring, *BAI ligands for coordination polymers* (Poster), Coordination Chemistry Conference, Xcaret / Mexiko, **2011**.

B. Böker, M. Bröring, *Koordinationspolymere mit BAI-Komplexen* (Vortrag), 15. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Walsrode, **2012**.

B. Böker, D. B. Leznoff, M. Bröring, *Coordination polymers with BAI complexes* (Poster), 96th Canadian Chemistry Conference, Québec / Kanada, **2013**.

B. Böker, M. Bröring, *Koordinationspolymere mit BAI-Komplexen* (Vortrag), 10. Koordinationschemie-Tagung, Kaiserslautern, **2014**.

B. Böker, M. Bröring, *Coordination polymers with BAI complexes* (Poster und Flash-Vortrag), 41st International Conference on Coordination Chemistry, Singapur, **2014**.

B. Böker, M. Bröring, *Koordinationspolymere mit BAI-Komplexen* (Vortrag), 6. Braunschweiger Jungchemiker-Tagung, Braunschweig, **2015**.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 2010 bis September 2015 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Martin Bröring angefertigt.

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Martin Bröring* für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das interessante Thema und den bei der Bearbeitung desselben gewährten Freiraum. Besonders dankbar bin ich ihm für die Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen Konferenzen sowie eines dreimonatigen Auslandsaufenthaltes während der Promotion.

Herzlichen Dank an *Prof. Dr. Peter G. Jones* für die Übernahme des Zweitgutachtens. Außerdem danke ich ihm für die freundliche Hilfestellung bei röntgenstrukturanalytischen Fragen.

Ebenfalls herzlich gedankt sei *Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke*, der sich trotz Ruhestands überreden ließ, die Funktion des Drittprüfers zu übernehmen.

Dem *Arbeitskreis Bröring* in seiner jeweiligen Zusammensetzung danke ich für die lockere Arbeitsatmosphäre und den zeitweise richtig guten Zusammenhalt. Insbesondere danke ich allen meinen wechselnden Laborkollegen und auch allen Studenten, die in unterschiedlichen Funktionen für mich tätig waren. Meinem Bachelorstudenten *Niels Engel* gedenke ich in Freundschaft.

Bei *Dr. Christian Kleeberg* bedanke ich mich für den umfassenden und uneigennützigen Unterricht in der Messung und Verfeinerung von Kristallstrukturen sowie für die gemeinsame Glögg-Produktion.

Herzlichen Dank an *Dr. Claudia Loerbroks*, *Dr. Richard Wicht* und *Benedikt Wolfram* für das Korrekturlesen und die Freundschaft.

Ich danke *Priv.-Doz. Dr. Dirk Menzel* für die SQUID-Messungen und ihm sowie *Prof. Wolfgang Brenig* für die Auswertung und Erläuterung besagter Messungen.

Dr. Jianmin Shi danke ich für die geduldige Einführung in die Funktionsweise des Festkörper-UV/Vis-Spektroskops und besonders für eine spätere Auffrischung, obwohl er selbst zu diesem Zeitpunkt nicht mehr an diesem Institut arbeitete.

Ein großes Dankeschön geht an *Prof. Dr. Daniel B. Leznoff* für die unkomplizierte und freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Hilfe bei der Organisation des Aufenthaltes. Dem *Arbeitskreis Leznoff* gilt dieser Dank ebenso, für die nette Atmosphäre und gemeinsame Unternehmungen, und *Dr. Jeff Ovens* für die Bereitstellung eines Zimmers in seinem Haus zur Untermiete.

Bei den *Arbeitskreisen Tamm, Walter, Jones* und besonders *Kleeberg* bedanke ich mich für die gute Nachbarschaft.

Danke an die Mitarbeiter der Abteilungen für Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse an den Universitäten Braunschweig und Marburg.

Besonders danke ich den Sekretärinnen *Monika Miehe, Anna-Maria Iwiski* und *Susanne Becker* für ihre stets freundliche Art und die schnelle Lösung jedes organisatorischen Problems.

Schließlich danke ich sehr herzlich *meiner Familie* und insbesondere meinem Mann *Dr. Jens Cordes* für die unablässige und vielfältige Unterstützung in Bezug auf die Promotion und weit darüber hinaus.

MEINER FAMILIE

Inhaltsverzeichnis

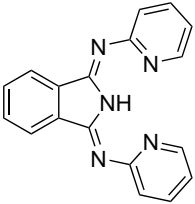
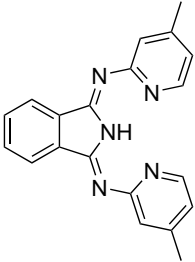
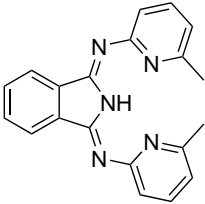
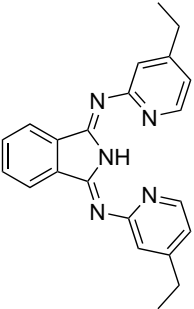
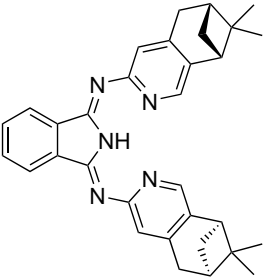
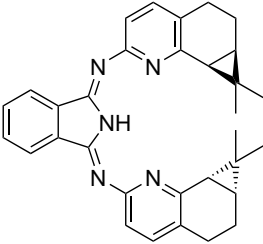
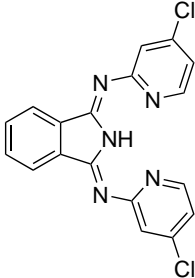
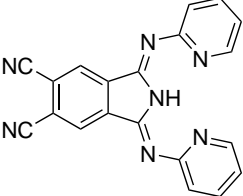
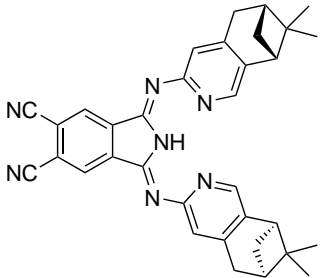
0.1	Abkürzungsverzeichnis	23
0.2	Erläuterungen	25
1	Einleitung	27
1.1	Koordinationspolymere	27
1.1.1	Begriffsdefinition	27
1.1.2	Forschungsinteresse und Anwendungen	28
1.1.3	d ¹⁰ -Wechselwirkungen	30
1.2	1,3-Bis(arylimino)isoindoline (BAIs) und ihre Komplexe	32
1.2.1	Die Liganden	32
1.2.2	Komplexe	34
2	Liganden	37
2.1	Synthese	37
2.2	Eigenschaften	39
2.2.1	UV/Vis-Spektroskopie	39
2.2.2	Cyclovoltammetrie	44
2.2.3	Röntgenstrukturanalyse	45

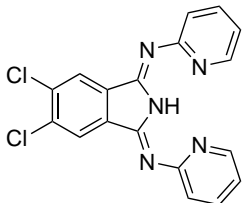
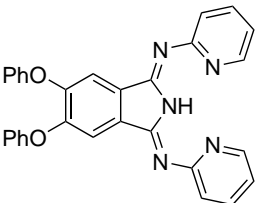
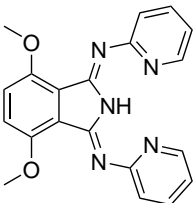
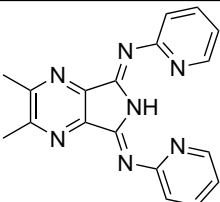
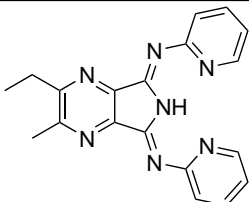
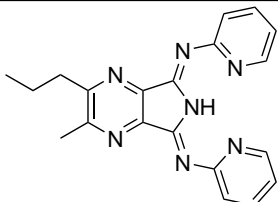
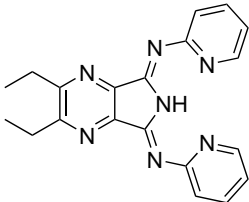
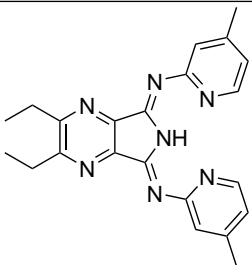
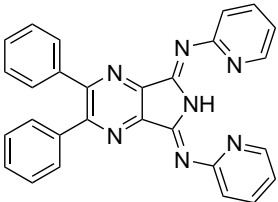
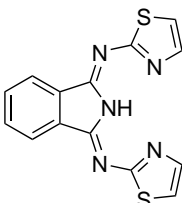
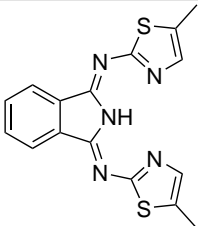
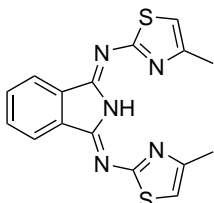
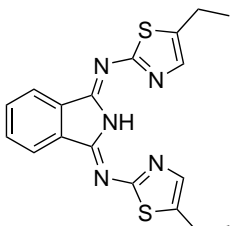
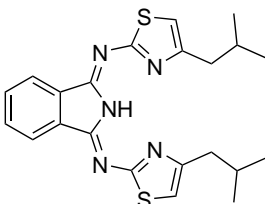
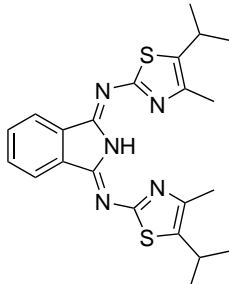
3	Komplexe	49
3.1	Kupfer(II)-Komplexe	50
3.1.1	UV/Vis-Spektroskopie	50
3.1.2	Cyclovoltammetrie	58
3.1.3	Röntgenstrukturanalyse	60
3.2	Andere Komplexe	78
3.2.1	Nickel(II)-Komplexe	78
3.2.2	Indium(III)-Komplexe	84
3.3	Vergleich mit Tripyrrinen ^[118]	92
4	Koordinationspolymere	93
4.1	Brückenliganden mit zwei Cyanogruppen	94
4.1.1	Dicyanomethan, Tricyanmethanid und Dicyanamid	94
4.1.2	Dicyanidometallkomplexe, d ¹⁰ -Wechselwirkungen in den Brückenliganden . . .	102
4.2	Acetat und Homologe	119
4.2.1	Acetat	119
4.2.2	Thioacetat und Dithioacetat	125
5	Doppelbrechung	129
5.1	Theoretischer Hintergrund	129
5.2	Methode	131
5.3	Ergebnisse	131
5.3.1	Fehlerdiskussion	133
6	Weitere Kristallstrukturen	135
7	Zusammenfassung	141

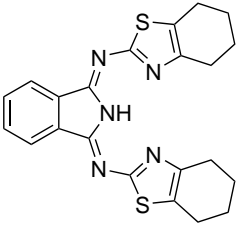
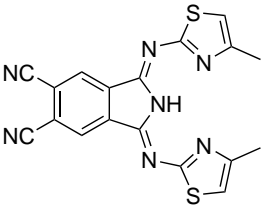
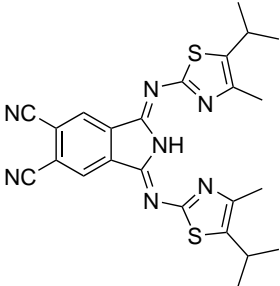
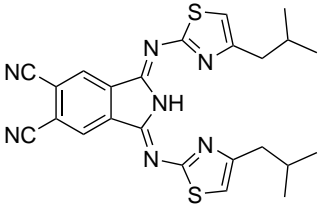
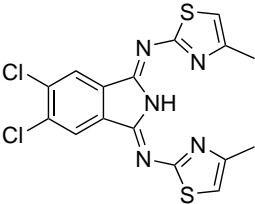
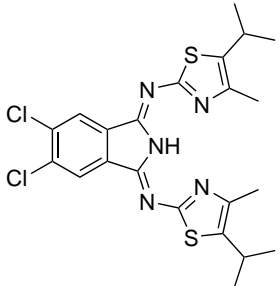
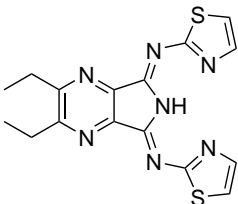
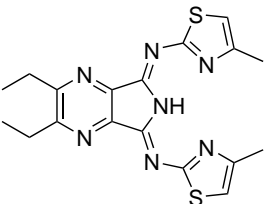
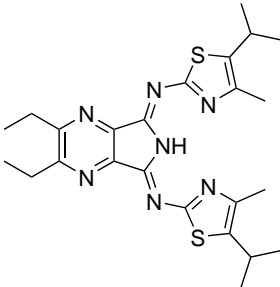
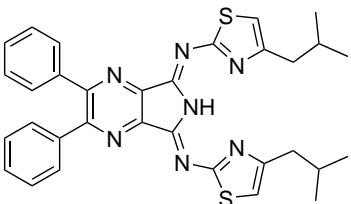
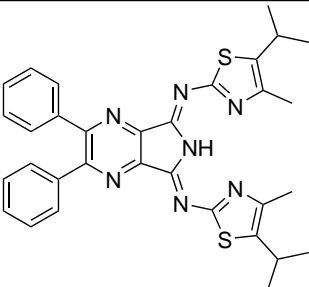
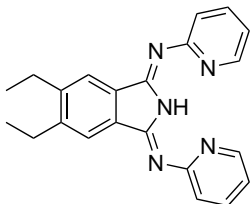
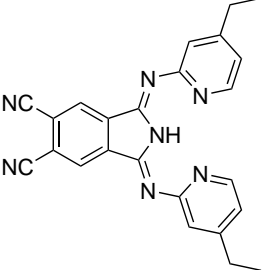
8	Experimentalteil	147
8.1	Allgemeine Informationen	147
8.2	Reaktionen	150
8.2.1	Vorstufen und Brückenliganden	150
8.2.2	BPI-Liganden	164
8.2.3	BPP-Liganden	175
8.2.4	BTI-Liganden	182
8.2.5	BTP-Liganden	197
8.2.6	Kupferkomplexe	204
8.2.7	Nickelkomplexe	281
8.2.8	Indiumkomplexe	294
8.2.9	Koordinationspolymere	310

Verbindungsübersicht

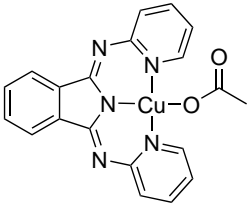
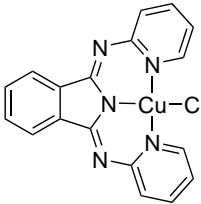
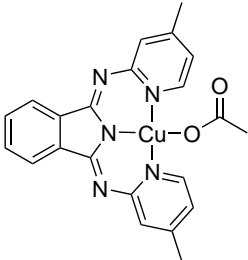
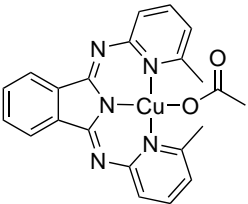
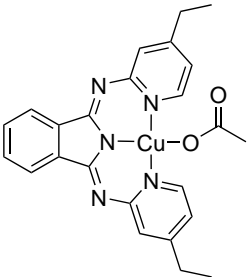
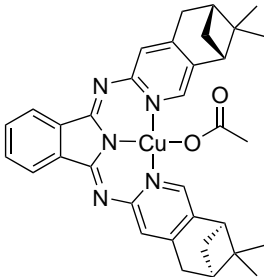
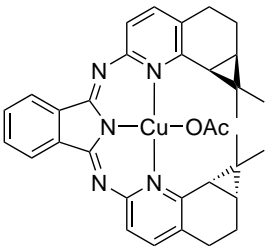
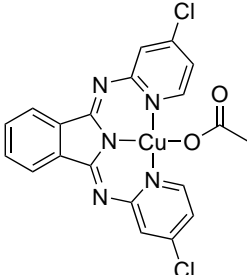
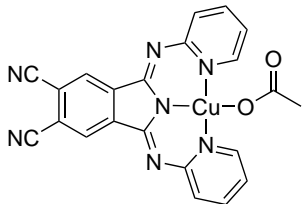
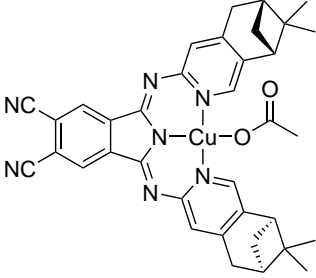
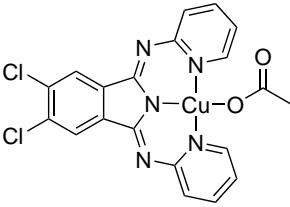
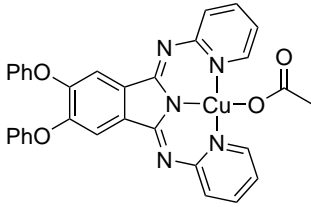
Liganden

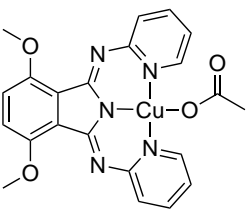
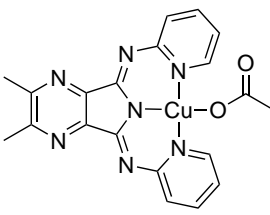
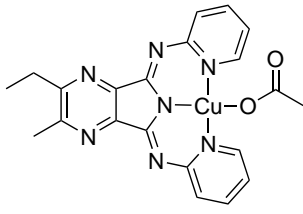
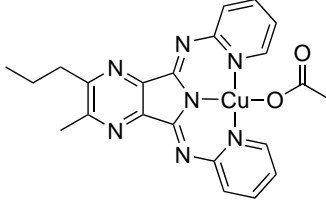
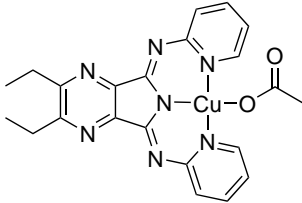
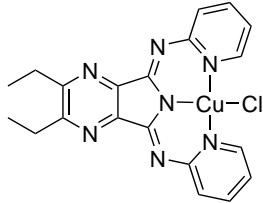
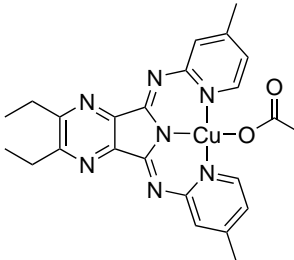
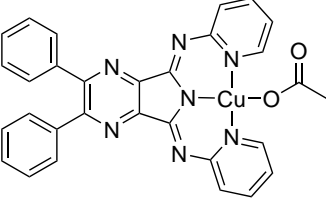
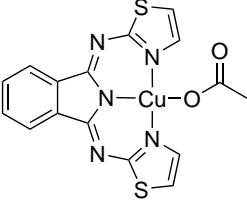
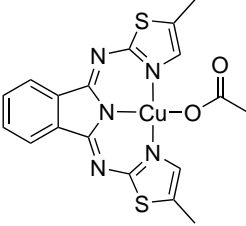
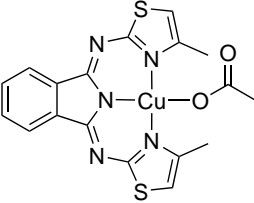
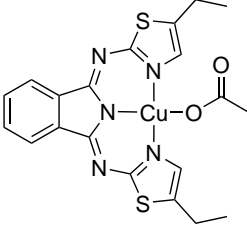
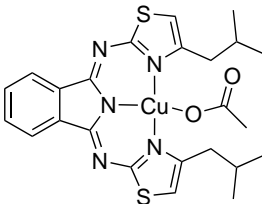
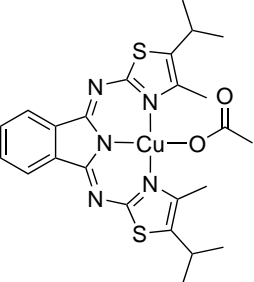
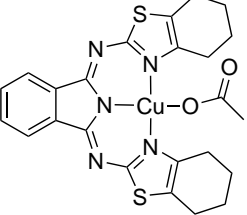
 <p>1 (BPI, BB2)</p>	 <p>2 (4MeBPI, BBVK01)</p>	 <p>3 (6MeBPI, BB61)</p>
 <p>4 (4EtBPI, BB23)</p>	 <p>5 (myrBPI, BB9)</p>	 <p>6 (carBPI, BB43)</p>
 <p>7 (4ClBPI, BB14a)</p>	 <p>8 (BPI(CN), BBP1 / BB396)</p>	 <p>9 (myrBPI(CN), BB246)</p>

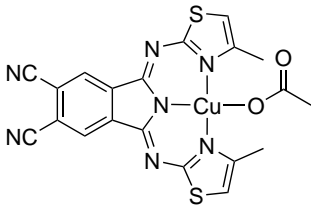
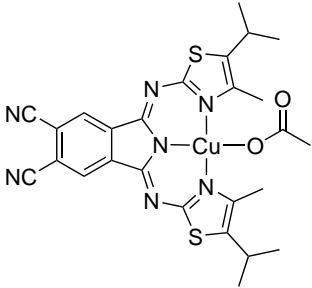
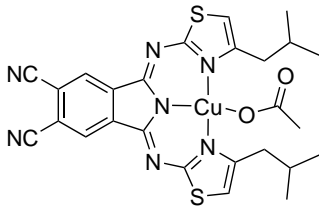
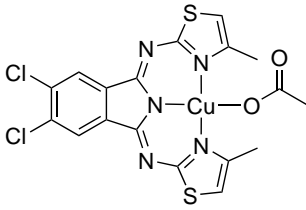
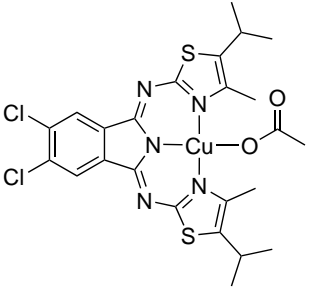
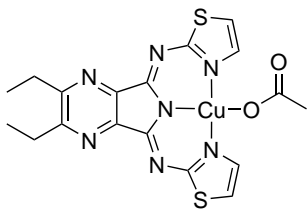
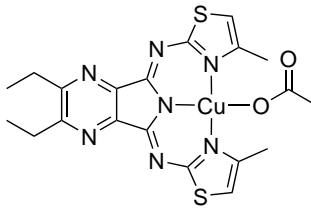
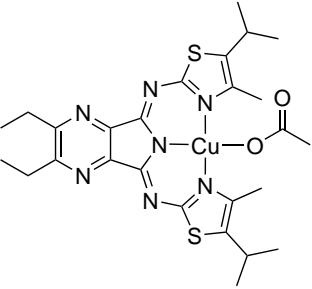
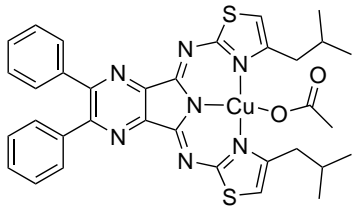
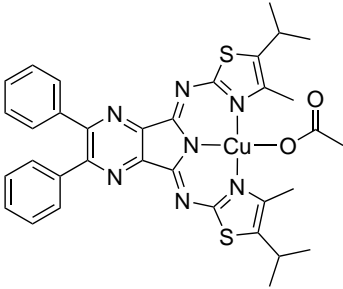
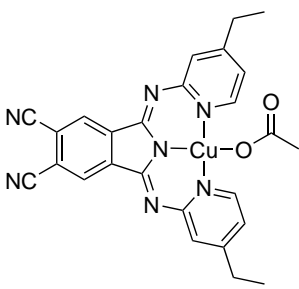
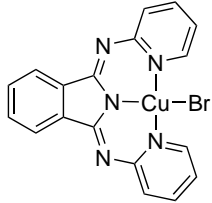
 <p>10 (BPI(Cl), BB56)</p>	 <p>11 (BPI(OPh), BB112)</p>	 <p>12 (BPI(OMe), BB362)</p>
 <p>13 (BPP(Me), BB394)</p>	 <p>14 (BPP(MeEt), BB405)</p>	 <p>15 (BPP(MePr), BB408)</p>
 <p>16 (BPP(Et), BB189)</p>	 <p>17 (4MeBPP(Et), BBVK07)</p>	 <p>18 (BPP(Ph), BB327)</p>
 <p>19 (BTI, BB299)</p>	 <p>20 (5MeBTI, BB284)</p>	 <p>21 (4MeBTI, BB75)</p>
 <p>22 (5EtBTI, BB23T)</p>	 <p>23 (4iBuBTI, BB250)</p>	 <p>24 (4Me5iPrBTI, BB235)</p>

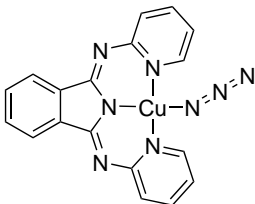
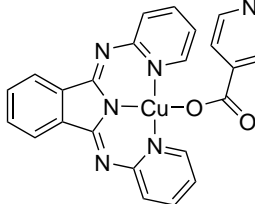
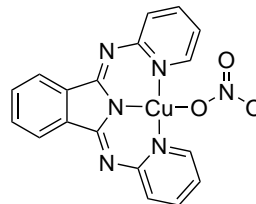
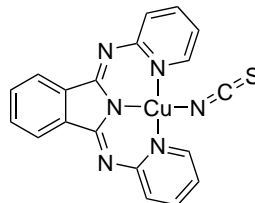
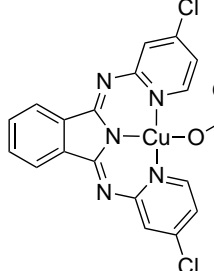
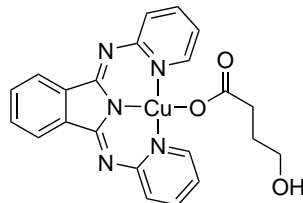
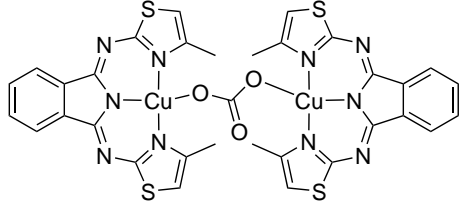
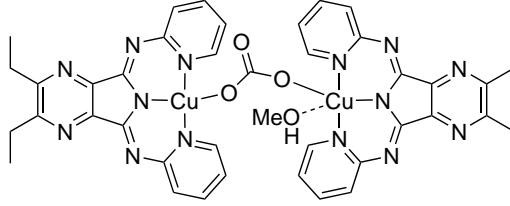
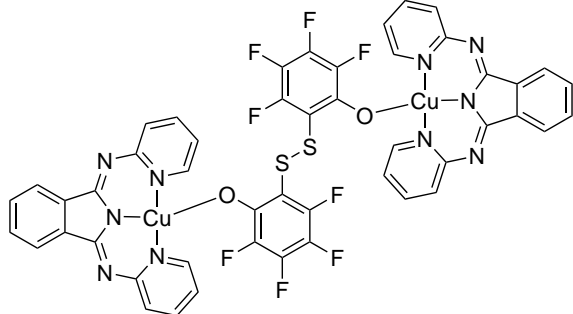
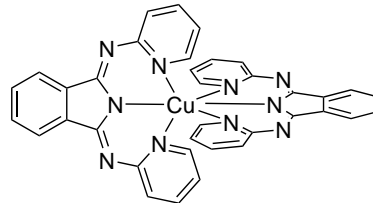
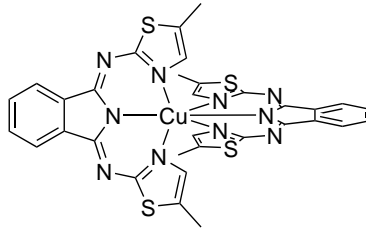
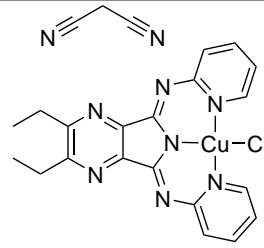
 <p>25 (CyBTI, BB139)</p>	 <p>26 (4MeBTI(CN), BBP2 / BB143)</p>	 <p>27 (4Me5iPrBTI(CN), BB182)</p>
 <p>28 (4iBuBTI(CN), BB186)</p>	 <p>29 (4MeBTI(Cl), BB325)</p>	 <p>30 (4Me5iPrBTI(Cl), BB215)</p>
 <p>31 (BTP(Et), BB333)</p>	 <p>32 (4MeBTP(Et), BB321)</p>	 <p>33 (4Me5iPrBTP(Et), BB232)</p>
 <p>34 (4iBuBTP(Ph), BB270)</p>	 <p>35 (4Me5iPrBTP(Ph), BB238)</p>	 <p>132 (BPI(Et), BB2t2)</p>
 <p>133 (4EtBPI(CN), BB23CN)</p>		

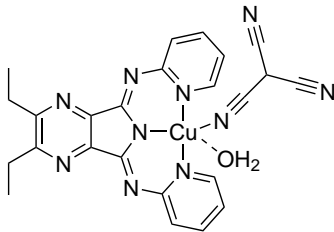
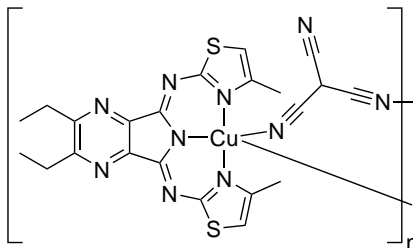
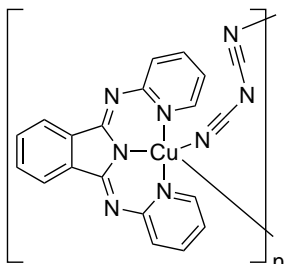
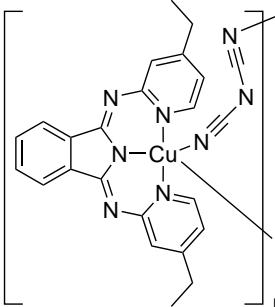
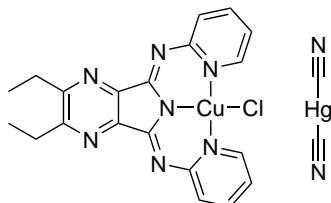
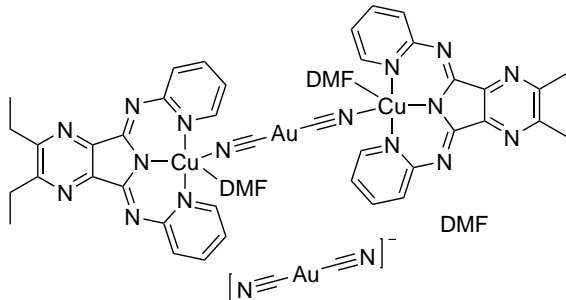
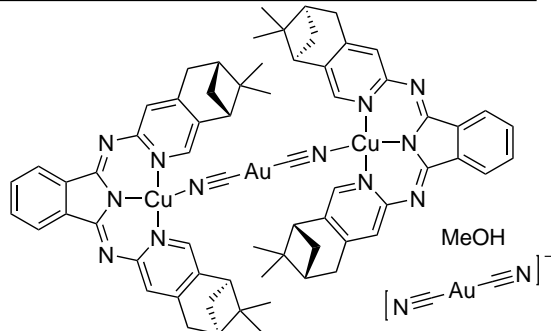
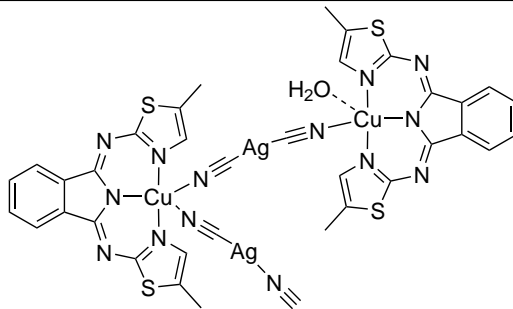
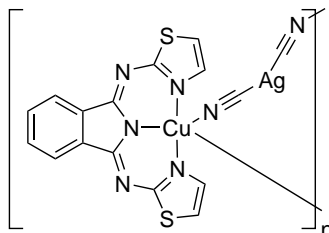
Kupferkomplexe

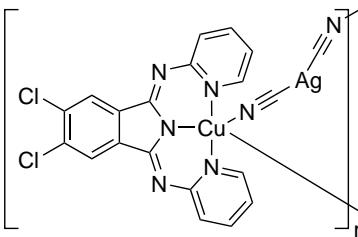
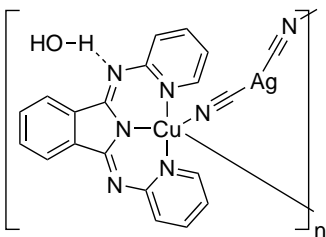
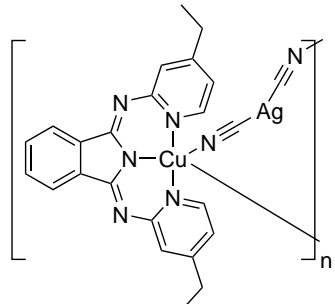
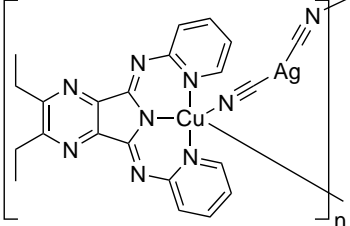
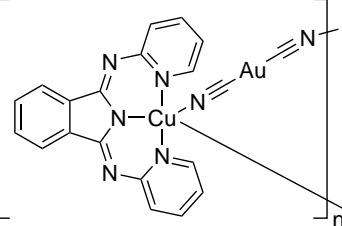
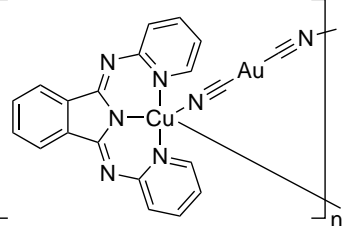
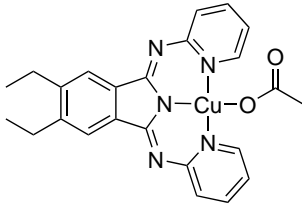
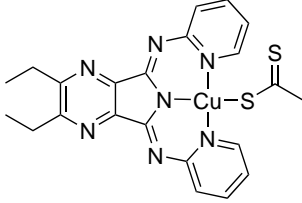
 <p>36 ([Cu(BPI)(OAc)], BB2Cu)</p>	 <p>37 ([Cu(BPI)Cl], BB2CuCl)</p>	 <p>38 ([Cu(4MeBPI)(OAc)], BBVK01Cu)</p>
 <p>39 ([Cu(6MeBPI)(OAc)], BB61Cu)</p>	 <p>40 ([Cu(4EtBPI)(OAc)], BB23Cu)</p>	 <p>41 ([Cu(myrbPI)(OAc)], BB9Cu)</p>
 <p>42 ([Cu(carBPI)(OAc)], BB43Cu)</p>	 <p>43 ([Cu(4ClBPI)(OAc)], BB14aCu)</p>	 <p>44 ([Cu(BPI(CN))(OAc)], BBP1Cu)</p>
 <p>45 ([Cu(myrbPI(CN))(OAc)], BB246Cu)</p>	 <p>46 ([Cu(BPI(Cl))(OAc)], BB56Cu)</p>	 <p>47 ([Cu(BPI(OPh))(OAc)], BB112Cu)</p>

		
48 ([Cu(BPI(OMe))(OAc)], BB362Cu)	49 ([Cu(BPP(Me))(OAc)], BB394Cu)	50 ([Cu(BPP(MeEt))(OAc)], BB405Cu)
		
51 ([Cu(BPP(MePr))(OAc)], BB408Cu)	52 ([Cu(BPP(Et))(OAc)], BB189Cu)	53 ([Cu(BPP(Et))Cl], BB189CuCl)
		
54 ([Cu(4MeBPP(Et))(OAc)], BBVK07Cu)	55 ([Cu(BPP(Ph))(OAc)], BB327Cu)	56 ([Cu(BTI)(OAc)], BB299Cu)
		
57 ([Cu(5MeBTI)(OAc)], BB284Cu)	58 ([Cu(4MeBTI)(OAc)], BB75Cu)	59 ([Cu(5EtBTI)(OAc)], BB23TCu)
		
60 ([Cu(4iBuBTI)(OAc)], BB250Cu)	61 ([Cu(4Me5iPrBTI)(OAc)], BB235Cu)	62 ([Cu(CyBTI)(OAc)], BB139Cu)

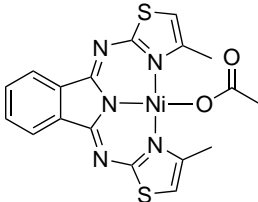
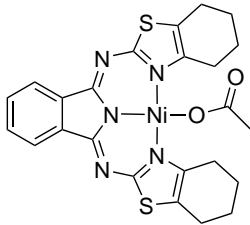
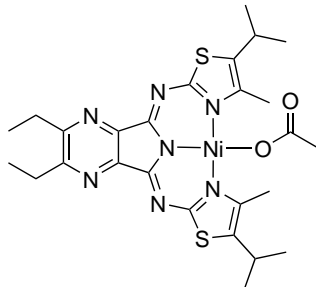
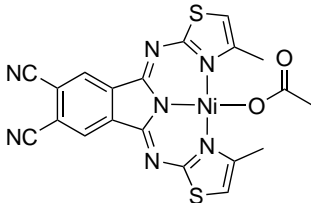
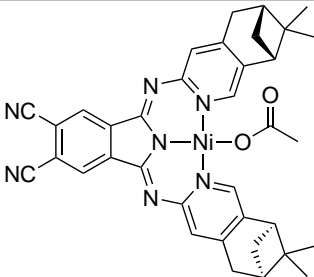
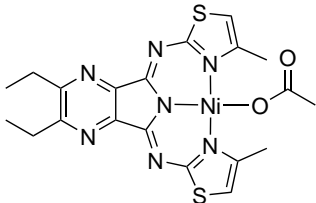
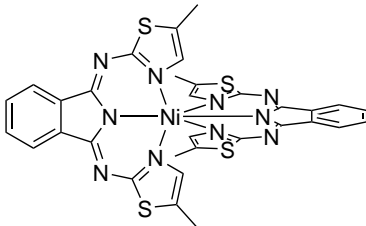
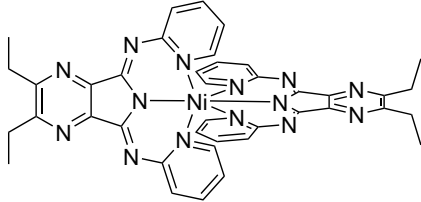
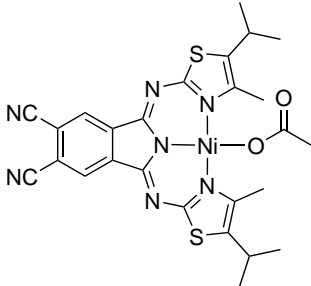
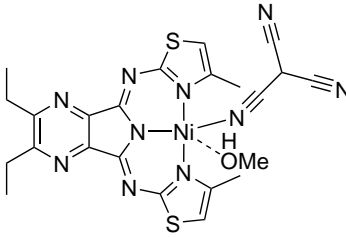
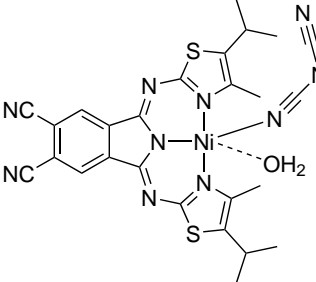
 <p>63 ([Cu(4MeBTI(CN))(OAc)], BBP2Cu / BB143Cu)</p>	 <p>64 ([Cu(4Me5iPrBTI(CN))(OAc)], BB182Cu)</p>	 <p>65 ([Cu(4iBuBTI(CN))(OAc)], BB186Cu)</p>
 <p>66 ([Cu(4MeBTI(Cl))(OAc)], BB325Cu)</p>	 <p>67 ([Cu(4Me5iPrBTI(Cl))(OAc)], BB215Cu)</p>	 <p>68 ([Cu(BTP(Et))(OAc)], BB333Cu)</p>
 <p>69 ([Cu(4MeBTTP(Et))(OAc)], BB321Cu)</p>	 <p>70 ([Cu(4Me5iPrBTP(Et))(OAc)], BB232Cu)</p>	 <p>71 ([Cu(4iBuBTP(Ph))(OAc)], BB270Cu)</p>
 <p>72 ([Cu(4Me5iPrBTP(Ph))(OAc)], BB238Cu)</p>	 <p>73 ([Cu(EtBPI(CN))(OAc)], BB23CNCu)</p>	 <p>74 ([Cu(BPI)Br], BB2CuBr)</p>

 <p>75 ([Cu(BPI)N₃], BB2CuN₃)</p>	 <p>76 ([Cu(BPI)(C₆H₄NO₂)], BB2CuN)</p>	 <p>77 ([Cu(BPI)(NO₃)], BB2CuNO₃)</p>
 <p>78 ([Cu(BPI)(SCN)], BB2CuSCN)</p>	 <p>79 ([Cu(4ClBPI)(CO₂H)], BB14aCuF)</p>	 <p>80 ([Cu(BPI)(C₄H₇O₃)], BB2CuTHF)</p>
 <p>81 ([Cu(4MeBTI)]₂(CO₃), BB75CuCO₃)</p>	 <p>82 ([Cu(BPP(Et))₂(CO₃)], BB189CuCO₃)</p>	
 <p>83 ([Cu(BPI)]₂(C₁₂F₈O₂S₂), BB2CuFT)</p>	 <p>84 ([Cu(BPI)]₂, BB2CuCN)</p>	
 <p>85 ([Cu(5MeBTI)]₂, BB284CuCN)</p>		 <p>102 ([Cu(BPP(Et)Cl)]*dcm, BB189Cudcm)</p>

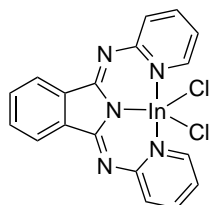
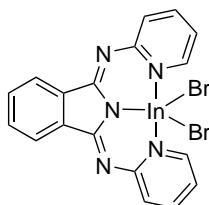
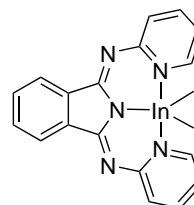
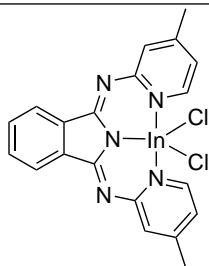
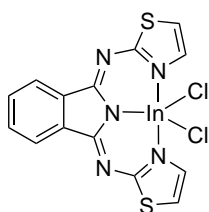
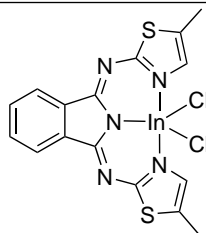
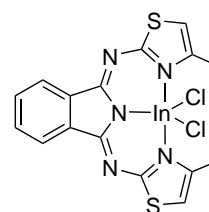
 <p>104 $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{tcm}))]$, BB189Cu_{tcm})</p>	 <p>106 $[(\text{Cu}(4\text{MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm}))]$, BB321Cu_{tcm})</p>	
 <p>107 $[(\text{Cu}(\text{BPI})(\text{dca}))]$, BB2Cu_{dca})</p>	 <p>108 $[(\text{Cu}(4\text{EtBPI})(\text{dca}))]$, BB23Cu_{dca})</p>	 <p>109 $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))\text{Cl})^+\text{Hg}(\text{CN})_2^-]$, BB189Cu_{Hg})</p>
 <p>110 $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)(\text{DMF}))][\text{Au}(\text{CN})_2]^+\text{DMF}^-$, BB189Cu_{AuDMF})</p>	 <p>111 $[(\text{Cu}(\text{myrBPI})_2(\text{Au}(\text{CN})_2))][\text{Au}(\text{CN})_2]^+\text{MeOH}^-$, BB9Cu_{Au})</p>	
 <p>112 $[(\text{Cu}(5\text{MeBTI})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)(\text{H}_2\text{O}))]$, BB284Cu_{Ag})</p>	 <p>113 $[(\text{Cu}(\text{BTI})(\text{Ag}(\text{CN})_2))]$, BB299Cu_{Ag})</p>	

 <p>114 ([Cu(BPI(Cl))(Ag(CN)₂)], BB56CuAg)</p>	 <p>115 ([Cu(BPI)(Ag(CN)₂)], BB2CuAg)</p>	 <p>116 ([Cu(4EtBPI)(Ag(CN)₂)], BB23CuAg)</p>
 <p>117 ([Cu(BPP(Et))(Ag(CN)₂)], BB189CuAg)</p>	 <p>118 ([Cu(BPI)(Au(CN)₂)], BB2CuAu)</p>	 <p>119 ([Cu(BPI)(Au(CN)₂)]*0.5H₂O*DMF, BB2CuAuDMF)</p>
 <p>120 ([Cu(BPI(Et))(OAc)], BB2Et2Cu)</p>	 <p>121 ([Cu(BPP(Et))(C₂H₃S₂)], BB189CuS2Ac)</p>	

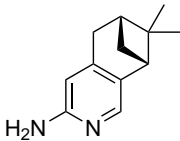
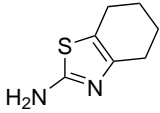
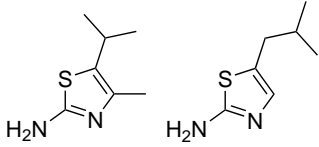
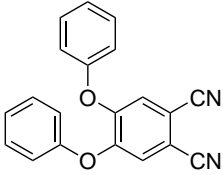
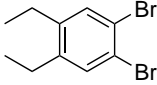
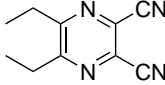
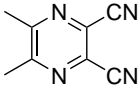
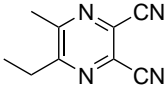
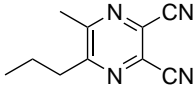
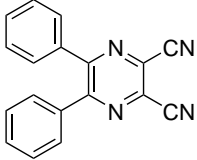
Nickelkomplexe

 <p>86 ([Ni(4MeBTI)(OAc)], BB75Ni)</p>	 <p>87 ([Ni(CyBTI)(OAc)], BB139Ni)</p>	 <p>88 ([Ni(4Me5iPrBTP(Et))(OAc)], BB232Ni)</p>
 <p>89 ([Ni(4MeBTI(CN))(OAc)], BBP2Ni / BB143Ni)</p>	 <p>90 ([Ni(myrbPI(CN))(OAc)], BB246Ni)</p>	 <p>93 ([Ni(4MeBTP(Et))(OAc)], BB321Ni)</p>
 <p>91 ([Ni(5MeBTI)₂], BB284Ni)</p>	 <p>94 ([Ni(BPP(Et))₂], BB189Ni)</p>	
 <p>92 ([Ni(4Me5iPrBTI(CN))(OAc)], BB182Ni)</p>	 <p>103 ([Ni(4MeBTP(Et))(tcm)], BB321Nitcm)</p>	 <p>105 ([Ni(4Me5iPrBTI(CN))(dca)], BB182Nidca)</p>

Indiumkomplexe

**95** ([In(BPI)Cl₂], BB2InCl / BB2In)**96** ([In(BPI)Br₂], BB2InBr)**97** ([In(BPI)I₂], BB2InI)**98** ([In(4MeBPI)Cl₂], BBVK01In)**99** ([In(BTI)Cl₂], BB299In)**100** ([In(5MeBTI)Cl₂], BB284In)**101** ([In(4MeBTI)Cl₂], BB75In)

Vorstufen

 <p>122 (BB7)</p>	 <p>123 (BB134)</p>	 <p>124a (BB173a), 124b (BB173b)</p>
 <p>125 (BB108)</p>	 <p>126 (BB383)</p>	 <p>127 (BB183)</p>
 <p>128 (BB392)</p>	 <p>129 (BB401)</p>	 <p>130 (BB403)</p>
 <p>131 (BB234)</p>		

0.1 Abkürzungsverzeichnis

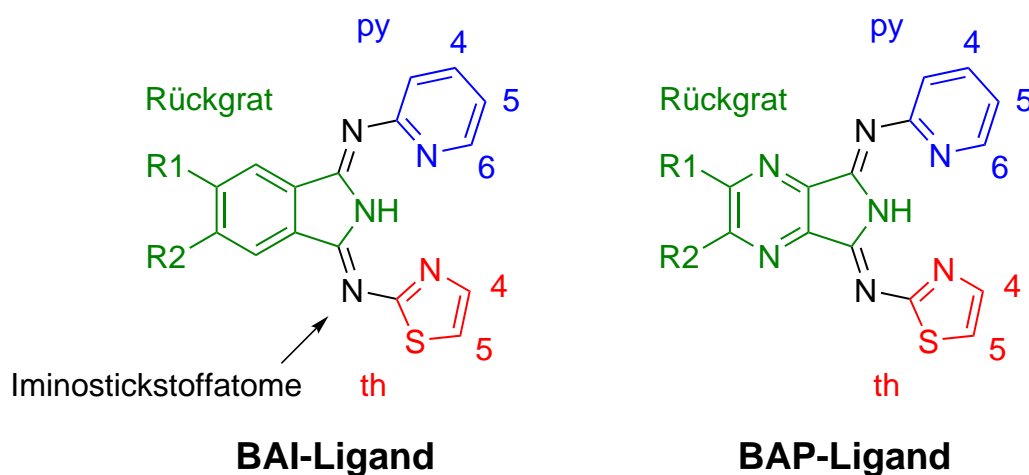
\angle	Winkel
Abb.	Abbildung
a.u.	<i>arbitrary units</i> , willkürliche Einheiten
BAI	1,3-Bis(arylimino)isoindolin
BAP	1,3-Bis(arylimino)pyrrolopyrazin
BL	Brückenligand
BPI	1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin
BPP	1,3-Bis(2-pyridylimino)pyrrolopyrazin
BTI	1,3-Bis(2-thiazolylimino)isoindolin
BTP	1,3-Bis(2-thiazolylimino)pyrrolopyrazin
cy	auf den Cyclohexylring bezogen
d	Abstand
dca	Dicyanamid
dcm	Dicyanomethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N, N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
F ₅ PhSNa	Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorthiophenolat
Fc ⁺ / Fc	Ferrocenium / Ferrocen
hc	auf den Heterocyclus bezogen
ii	auf das Isoindolin-Rückgrat bezogen
im	auf das Iminostickstoffatom bezogen
inter	intermolekular
LM	Lösungsmittel
LMCT	<i>ligand-to-metal charge transfer</i>

M	Metall
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MePhSH	4-Methylthiophenol
MePhSNa	Natrium-4-methylthiophenolat
myr / Myr	Myrtenal oder myrtenal-basierter Substituent
OAc	Acetat
Ph	auf einen Phenylrest bezogen
PVC	Polyvinylchlorid
py	auf den Pyridylsubstituenten bezogen
reflux	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
SOMO	<i>Single occupied molecular orbital</i>
Tab.	Tabelle
tcm	Tricyanmethanid
th	auf den Thiazolylsubstituenten bezogen
THF	Tetrahydrofuran

0.2 Erläuterungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen werden im Allgemeinen nach der IUPAC-Nomenklatur oder basierend auf gebräuchlichen Trivialnamen benannt. Weitere verwendete Bezeichnungen und Abkürzungen werden im Folgenden erläutert.

Da die Benennung der in dieser Arbeit untersuchten Ligandenklasse nach IUPAC-Nomenklatur recht unübersichtliche Bezeichnungen ergibt, sind Trivialnamen in der Literatur etabliert^[68] und werden auch hier verwendet. Schema 0.1 zeigt typische Elemente von BAI-Liganden sowie die zur Angabe der Position von Substituenten verwendete Nummerierung.



Schema 0.1. Schema zur Erläuterung der Abkürzungen und Nummerierungen in Tabelle 2.1. Links: BAI-Ligand mit Isoindolin-Rückgrat; rechts: BAP-Ligand mit Pyrrolopyrazin-Rückgrat, in Tab. 2.1 mit „PP“ gekennzeichnet.

Die Arylreste an den Iminobrücken werden auch allgemein als „Heterocyclen“ bezeichnet. In Metallkomplexen liegen BAI-Liganden in dieser Arbeit grundsätzlich einfach deprotoniert vor.

Unter dem Überbegriff „BAI-Liganden“ werden in dieser Arbeit sowohl die klassischen 1,3-Bis(aryl-imino)isoindoline verstanden als auch die BAI-ähnlichen BAP-Liganden mit Pyrrolopyrazin-Rückgrat. Ebenso gilt die Bezeichnung „BPI-Liganden“, also BAI-Liganden mit Pyridylresten an den Iminobrücken, sowohl für 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindolin-Derivate als auch für 1,3-Bis(2-pyridylimino)pyrrolopyrazin-Derivate, und die Bezeichnung „BTI-Liganden“, also BAI-Liganden mit Thiazolylresten an den Iminobrücken, entsprechend für 1,3-Bis(2-thiazolylimino)isoindolin-Derivate und für 1,3-Bis(2-thiazolylimino)pyrrolopyrazin-Derivate. Die spezielleren Bezeichnungen „BAP-“, „BPP-“ und „BTP-Liganden“ beziehen sich jeweils nur auf BAI-Liganden mit Pyrrolopyrazin-Rückgrat.

Zusammenfassung der Bezeichnungen:

BAI = Allgemeine Abkürzung aller in dieser Arbeit verwendeten Liganden.

BPI = BAI-Liganden mit Pyridinsubstituenten.

BTI = BAI-Liganden mit Thiazolsubstituenten.

BAP = Allgemeine Abkürzung aller BAI-Liganden mit Pyrrolopyrazinrückgrat.

BPP = BAP-Liganden mit Pyridinsubstituenten.

BTP = BAP-Liganden mit Thiazolsubstituenten.

Für einen schnellen und übersichtlichen Bezug auf die unterschiedlichen Liganden werden diese Bezeichnungen darüber hinaus mit Abkürzungen für die Substituenten kombiniert. Dabei wird die Substitution an den Heterocyclen mit Positionsangabe der Bezeichnung des Liganden vorangestellt. Beispielsweise wird der Ligand mit Isoindolinrückgrat und Thiazolylgruppen mit Methylsubstitution in 4-Position, **21** (Tab. 2.1), als 4MeBTI abgekürzt. Substitution am Rückgrat des Liganden wird der Ligandenbezeichnung in Klammern nachgestellt. Zum Beispiel wird der Ligand mit Pyrazinrückgrat mit zwei Ethylgruppen und Pyridylgruppen als heterocyclische Substituenten, **16** (Tab. 2.1), als BPP(Et) abgekürzt.

Die Berechnung von Abständen, Winkeln und Ebenen in Kristallstrukturen erfolgt mit dem Programm *Mercury* (Version 3.5.1). Die so berechneten Winkel weisen keine Standardabweichung auf und müssen dementsprechend mit Vorsicht betrachtet werden. Werte mit Standardabweichung sind direkt den Kristallstrukturdaten entnommen und dementsprechend verlässlicher.

In Abbildungen von Kristallstrukturen oder Ausschnitten daraus sind zur besseren Übersichtlichkeit grundsätzlich keine Wasserstoffatome dargestellt, außer in vereinzelten Fällen zur Illustration von Wasserstoffbrückenbindungen oder besseren Identifizierbarkeit von kokristallisiertem Lösungsmittel. Die Ellipsoide beziehen sich auf 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Abbildungen wurden mit den Programmen *Mercury* (Version 3.5.1), *Pov-Ray* (Version 3.7) und *PowerPoint* 2013 erzeugt.

Die Auswertung und Darstellung von Cyclovoltammogrammen, UV/Vis- und IR-Spektren erfolgte mit dem Programm *Origin Pro 8 SR0* (v8.0724 (B274)).

1 Einleitung

1.1 Koordinationspolymere

1.1.1 Begriffsdefinition

Als Koordinationspolymere werden im allgemeinen kristalline Verbindungen bezeichnet, die aus Metallionen und verbrückenden Liganden bestehen. Aus den „Knoten“ (engl. *nodes*) genannten Metallzentren und den organischen Brückenliganden (engl. *linker* oder *spacer*) ergibt sich eine Vielzahl ein-, zwei- oder dreidimensionaler Netzwerke^[1] mit einer großen Bandbreite interessanter Eigenschaften wie Porosität, Leitfähigkeit, Magnetismus^[2] und nicht-linear optische Phänomene.^[3, 4, 5, 6, 7] Dabei ist der Begriff „Koordinationspolymer“ recht weit gefasst und Gegenstand lebhafter Diskussionen.^[8, 9, 10] Zu beachten ist einerseits die Unterscheidung von kovalent verknüpften organischen Polymeren wie z. B. Polyvinylchlorid oder Polypropylen. Der Zusammenhalt eines Koordinationspolymers beruht auf vergleichbar schwachen, nicht-kovalenten Wechselwirkungen: hauptsächlich koordinativen Bindungen und Wasserstoffbrücken. Im Gegensatz zu organischen Polymeren können sie daher nicht unter Beibehaltung ihrer strukturellen Integrität gelöst werden, existieren also nur im Festkörper.^[3] Dementsprechend kann auch keine Kettenlänge wie bei organischen Polymeren definiert werden, sondern die polymere Struktur dehnt sich über den Kristallverband aus.

Auch eine Abgrenzung von - andererseits - rein anorganischen Polymeren wie Polyoxometallaten und ähnlichen Metallsalzen mit kleinen Liganden ist sinnvoll. Erst die Variabilität und Vielfalt der organischen Brückenliganden ermöglichen das breite Spektrum an Anwendungen für Koordinationspolymere (Kap. 1.1.2).

Teilweise synonym zu Koordinationspolymer wird der Begriff des *Metal-Organic Framework* (MOF) gehandelt. Hier scheint der allgemeine Konsens zu der Verwendung des Begriffes Koordinationspolymer als Überbegriff im zu Beginn dieses Kapitels definierten Sinn zu tendieren, während es sich bei der Unterkategorie der MOFs um ausschließlich dreidimensionale, häufig poröse Koordinationspolymere handelt.^[10, 11]

1.1.2 Forschungsinteresse und Anwendungen

Die Kombination von Metallzentren mit spezifischen Eigenschaften (beispielsweise Magnetismus oder Lumineszenz) mit hoch variablen organischen Liganden macht Koordinationspolymere so attraktiv. Besonders reizvoll erscheint die Möglichkeit des *Crystal Engineering*: Durch die geschickte Wahl von Liganden und Metallionen sollte die Steuerung der Konnektivität und Netzstruktur der Polymere möglich sein und darüber das gezielte Design funktioneller Materialien mit speziellen Eigenschaften, passgenau für die jeweilige Anwendung (Abb. 1.1).^[12, 13, 14] Diese Vorstellung muss zwar noch größtenteils eine Utopie genannt werden, doch die Forschung brachte auf dem Weg dorthin bereits wichtige Erkenntnisse und zahlreiche funktionelle Materialien hervor.^[15, 16]

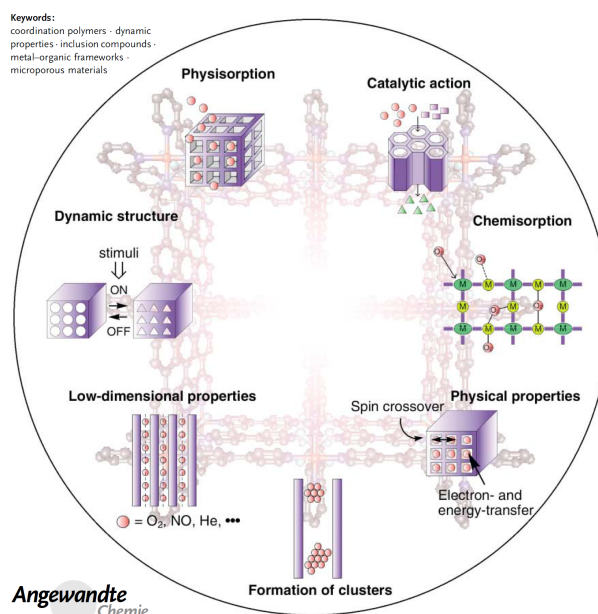


Abb. 1.1. Anwendungen von Koordinationspolymeren und MOFs.^[17]

MOFs

Vorreiter bei den funktionellen Materialien sind die dreidimensionalen MOFs (Abb. 1.2). Die wichtigste Eigenschaft eines MOFs ist seine Porosität: Ein hoch poröses Material, dessen große innere Hohlräume nach Belieben geleert und neu befüllt werden können, ohne dass die dreidimensionale Struktur zusammenbricht,^[12] findet Anwendung in der Gasspeicherung,^[18, 19, 13] heterogenen Katalyse,^[5, 11, 13] kontrollierten Medikamentenfreisetzung,^[20, 13] als Sensor^[12, 13] oder selektiver Filter,^[5, 21, 13] um nur einige zu nennen. Einige MOFs reagieren sogar auf externe Stimulation wie Druck- oder Temperaturänderungen unter Beibehaltung ihrer strukturellen Integrität.^[22] Diese vielfältigen Einsatzmöglichkeiten werden durch Anpassung der organischen Brückenliganden erreicht.^[23, 24]

So können in die Poren eines MOFs beispielsweise als Teil der Brückenliganden oder nachträglich katalytisch aktive Zentren oder funktionelle Gruppen zur selektiven Adsorption bestimmter Moleküle eingebaut werden.^[25, 26] Auch kann die Größe der Poren für Trenn- und Sensoraufgaben passend gewählt werden.^[17] Eine Herausforderung stellt dabei die Erzeugung einer möglichst großen inneren Oberfläche dar, ohne dass es zur Ausbildung interpenetrierender Netzwerke kommt.^[12]

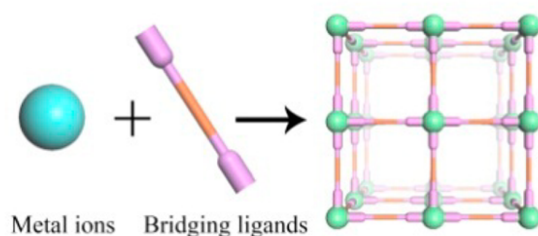


Abb. 1.2. Aufbau von MOFs.^[23]

1D- und 2D-Koordinationspolymere

Die räumliche Struktur eines Koordinationspolymers resultiert aus der Zähigkeit des verwendeten Brückenliganden und der Anzahl der freien Koordinationsstellen am Metallion. Die im vorigen Absatz vorgestellten dreidimensionalen MOFs werden entweder unter Verwendung drei- oder mehrzähliger Brückenliganden und/oder aus Metallionen oder -komplexen mit drei oder mehr freien Koordinationsstellen synthetisiert. Eine reduzierte Dimensionalität kann demzufolge mit zweizähligen Brückenliganden und nicht mehr als zwei freien Koordinationsstellen am Metallzentrum erreicht werden. Die übrigen Koordinationsstellen werden üblicherweise mit einem mehrzähligen, nicht verbrückenden Liganden blockiert. Obwohl das System auf diese Art in seinen Koordinationsmöglichkeiten recht eingeschränkt zu sein scheint, produzieren die verbleibenden Faktoren eine Vielzahl unterschiedlicher ein- und zweidimensionaler Strukturen.^[3] Eine Rolle spielen die Koordinationseigenschaften des Metallions, die Flexibilität des Liganden sowie dessen Fähigkeit zur Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen, das Lösungsmittel, Gegenionen und selbst die Kristallisationsmethode.^[16]

Aus den Strukturen ergeben sich die Anwendungsmöglichkeiten eindimensionaler Koordinationspolymere. Kurze Brückenliganden führen beispielsweise zu in geringem Abstand verbundenen Metallzentren, wodurch es zu ferro-, ferri- oder antiferromagnetischer Kopplung zwischen den Metallionen kommen kann.^[27, 28, 29, 5] Auch *spin crossover*-Phänomene treten auf.^[5] Mögliche Anwendungen für magnetische und *spin crossover*-Materialien liegen beispielsweise in der Datenspeicherung. Von der Verbrückung der Metallzentren profitiert auch die Leitfähigkeit solcher Systeme. Oft werden Halbleitereigenschaften erreicht, die durch Dotierung beispielsweise mit Iod noch verstärkt werden können.^[30, 31, 33, 32] Chirale Koordinationspolymere oder solche, die in nicht-centrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, zeigen häufig nicht-linear optische Effekte wie Frequenzverdopplung (SHG, engl. *second harmonic generation*) oder Doppelbrechung.^[5, 34, 3]

1.1.3 d^{10} -Wechselwirkungen

Seit in den 60er Jahren die Röntgenstrukturanalyse entwickelt wurde, fielen Besonderheiten in den Kristallstrukturen goldhaltiger Verbindungen auf, etwa ungewöhnliche Konformationen verglichen mit ähnlichen Verbindungen, und kurze Gold-Gold-Abstände unterhalb des doppelten *van der Waals*-Radius' von Gold. Diese Auffälligkeiten wurden erstmals von *Jones* im Jahr 1981 zusammengefasst.^[35] *Jansen* bezieht sich in seinem Übersichtsartikel von 1987 neben Gold auch auf Silber und Kupfer, die teilweise ähnliche Phänomene zeigen.^[36] Im Jahr 1988 prägte *Schmidbaur* den Begriff der Aurophilie für die schwachen attraktiven Wechselwirkungen zwischen Goldatomen und -ionen, die die Ursache der beobachteten Besonderheiten sind.^[37] Der Begriff hat sich bis heute durchgesetzt und wurde noch um den allgemeinen Begriff der Metallophilie^[38] sowie verwandte Bezeichnungen wie Argentophilie (für Silber), Cuprophilie (für Kupfer) und Mercurophilie (für Quecksilber) erweitert.

Das Phänomen der Metallophilie, auch als d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen (hier verkürzt als d^{10} -Wechselwirkungen bezeichnet) bekannt, ist heute etablierter Bestandteil der strukturbestimmenden Kräfte in Kristallen. In einem Review von *Pyykkö* sind experimentelle und theoretische Daten von Metall-Metall-Wechselwirkungen zahlreicher Elemente aufgeführt.^[39] Die Bindungsstärke der Au-Au-Bindung liegt mit etwa 7-8 kcal/mol im Bereich der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen.^[40] Sie wurde experimentell von *Schmidbaur*^[41] und theoretisch von *Pyykkö*^[42] abgeschätzt (Abb. 1.3).

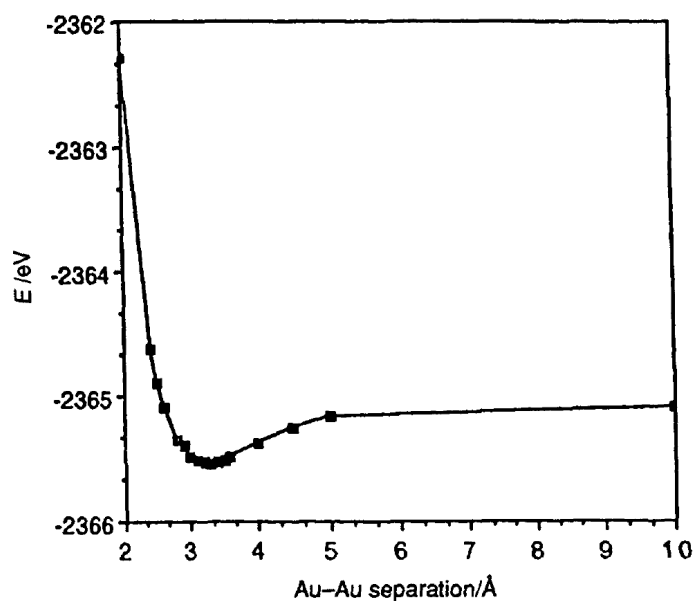


Abb. 1.3. Intermolekulare Wechselwirkung (Au-Au) zwischen linearen, zweifach koordinierten Gold(I)-Komplexen (Aurophilie). Ein Energieminimum bei etwas mehr als 3 Å wurde berechnet und weitgehend experimentell bestätigt.^[43]

Theoretische Berechnungen zum Thema Aurophilie werden unter anderem von Pyykkö und Kaltsoyannis zusammengefasst.^[44, 45, 46] Nach Ergebnissen von Pyykkö handelt es sich bei den d^{10} -Wechselwirkungen in erster Linie um Korrelationseffekte, also *van der Waals*-Wechselwirkungen. Die Eigenschaften von Gold werden im Vergleich zu denen seiner leichteren Homologen Silber und Kupfer stark von relativistischen Effekten beeinflusst;^[47] diese verstärken die dispersiven (*van der Waals*-) Wechselwirkungen, so dass die Metallophilie bei Gold am stärksten ausgeprägt ist.^[42, 48, 49] Diese Einschätzung scheint jedoch von den verwendeten Rechenmethoden abzuhängen. So kommt Kaltsoyannis zu dem abweichenden Ergebnis, dass die Stärke der d^{10} -Wechselwirkungen innerhalb der Gruppe mit zunehmender Kernladung abnimmt und bei Silber am größten ist.^[46] Die geringere Größe von Gold führt in jedem Fall zu kürzeren Gold-Gold- als Silber-Silber-Bindungslängen.^[50, 51, 52, 53]

Um den Einfluss metallophiler Wechselwirkungen in Kristallstrukturen beurteilen zu können, ist eine Unterscheidung zwischen ligandenunterstützten und ligandenunabhängigen Metall-Metall-Bindungen nötig. Als ligandenunterstützt gilt ein Metall-Metall-Kontakt dabei, wenn beispielsweise starre Liganden mit nicht-flexiblem Abstand zwischen den Donoratomen die Schwermetallatome koordinieren, so dass deren Kontakt nur durch die Vermittlung des Liganden zustande kommt (Abb. 1.4). Ligandenunabhängig ist ein Kontakt, wenn die Liganden so gestaltet sind (klein, flexibel u. a.), dass sie keine Metall-Metall-Bindung erzwingen können, diese aber trotzdem vorhanden ist. Nur im letzteren Fall kann mit Sicherheit von einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Metallatomen gesprochen werden.

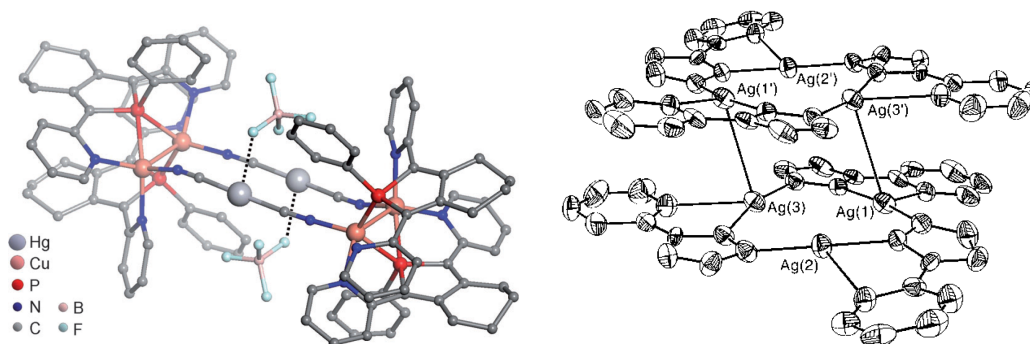


Abb. 1.4. Ligandenunterstützte versus ligandenunabhängige Metall-Metall-Kontakte. Links: Ligandenunterstützter Quecksilber-Quecksilber-Kontakt von Reau,^[48] rechts: ligandenunabhängiger Silber-Silber-Kontakt in einer Struktur von Stavropoulos^[54].

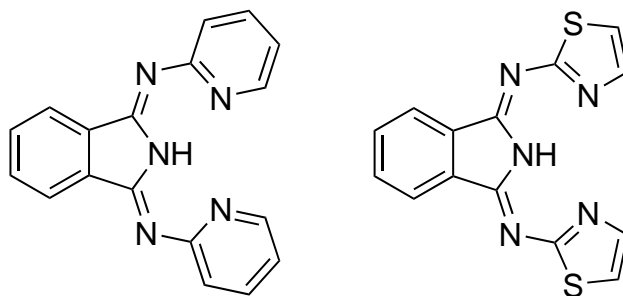
Neben dem strukturellen Aufbau beeinflussen metallophile Wechselwirkungen auch die makroskopischen Eigenschaften. Anwendungen für d^{10} -Wechselwirkungen enthaltende Materialien liegen beispielsweise in der Leitfähigkeit,^[31] dem magnetischen Verhalten,^[55, 56] ihrem hohen thermischen Expansionsfaktor^[49] und der Lumineszenz.^[31, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]

1.2 1,3-Bis(arylimino)isoindoline (BAIs) und ihre Komplexe

1.2.1 Die Liganden

1,3-Bis(arylimino)isoindoline (BAIs) bestehen aus einem vom Isoindolin abgeleiteten Rückgrat, an das über Imino-Brücken zwei Heterocyclen geknüpft sind. Die durch Substitution hoch variablen, planaren Liganden liegen in ihren Metallkomplexen meist monoanionisch in meridionaler Koordination über die drei aromatischen Stickstoffatome vor. Die Iminostickstoffatome stehen für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung.

Die Auswahl unterschiedlicher Heterocyclen für BAI-Liganden reicht von den häufig verwendeten Pyridyl-^[64, 65, 66, 67] und Thiazolylsubstituenten^[68, 69, 70, 71] bis zu Oxazolyl-, Selenazolyl- und Imidazolylresten.^[72, 73, 74] Die Heterocyclen weisen ihrerseits Halogen-,^[75] Alkyl-^[76, 77, 78, 79, 80, 81, 82] oder Arylsubstitution^[64, 65, 74, 68, 75] auf. Unsymmetrische BAI-Liganden wurden bisher nur in geringem Umfang erforscht.^[68] In Schema 1.1 sind die Grundkörper der häufigsten Varianten, 1,3-Bis(2-pyridylimino)isoindoline (BPIs) und 1,3-Bis(2-thiazolylimino)isoindoline (BTIs), gezeigt.

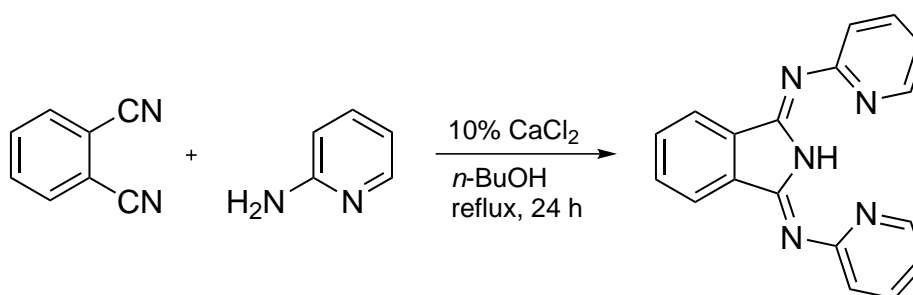


Schema 1.1. Grundkörper von BPI- (links) und BTI-Liganden (rechts).

Ansatzpunkte zur Substitution bietet auch das Isoindolin-Rückgrat. Unter den literaturbekannten Verbindungen sind benzannelierte,^[64, 65, 83] mit weiteren aromatischen Ringen substituierte^[66] und über Etherbrücken mit Alkyl-^[84] oder Arylgruppen^[66, 75, 82] verknüpfte Systeme. Auch kleinere Substituenten wie Hydroxylgruppen und Halogene werden verwendet.^[67] Ein auf Pyrrolopyrazin statt Isoindolin basiertes Rückgrat taucht nur in einer Veröffentlichung auf.^[64]

1.2.1.1 Synthese

Synthetisch sind BAI-Liganden über eine Kondensation eines Aminoheterocyclus' auf ein 1,2-Dinitril zugänglich. Die Synthese wurde im Jahr 1952 von *Linstead* erstmals beschrieben.^[85] 1977 untersuchte *Siegl* die Erdalkalimetallkatalyse in dieser Kondensation. Die seitdem kaum veränderte Vorschrift ergibt innerhalb von 24 Stunden in siedendem *n*-Butanol unter Verwendung von 10 mol-% Calciumchlorid akzeptable bis gute Ausbeuten der symmetrischen BAI-Liganden (Schema 1.2).^[81] Eine 1980 von *Ittel* patentierte lösungsmittelfreie BAI-Synthese ist weit weniger verbreitet.^[86]



Schema 1.2. Synthese von BAI-Liganden am Beispiel des BPI.^[81]

Unsymmetrische Liganden können über Diiminoisoindolin als Zwischenschritt dargestellt werden.^[68, 87]

1.2.1.2 Verwendung

Die intensiv farbigen BAI-Liganden sind als Farbstoffe patentiert^[88, 89] und werden für verschiedene optische Anwendungen in Betracht gezogen, darunter als ESIPT-Farbstoffe für OLEDs^[67, 89] (ESIPT = *Excited-State Intramolecular Proton Transfer*) und in der Nanobiologie.^[84] Die Planarität der Verbindungen ist eine gute Voraussetzung für hohe Doppelbrechungswerte, die darüber hinaus von der Kristallisation in einer geeigneten Packung abhängen.^[66] Ein BAI-ähnliches System wurde kürzlich als Anionenfalle eingesetzt, woraus sich Funktionen u. a. als Sensor oder zum Anionentransport ableiten.^[90] Die hauptsächliche Bedeutung der BAIs liegt aber in ihrer Funktion als Liganden. Durch Metallierung mit unterschiedlichen Metallionen ergeben sich zahlreiche weitere Einsatzmöglichkeiten.

1.2.2 Komplexe

BAI-Komplexe sind vor allem mit mittleren und späten Übergangsmetallen in den Oxidationsstufen +II oder +III bekannt. Der aktuelle Stand Ende 2015 ist in den Abbildungen 1.5 und 1.6 dargestellt.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Abb. 1.5. Übersicht über die Anzahl literaturbekannter BAI-Komplexe mit den verschiedenen Elementen: 1 - 4 , 5 - 20 , 21 - 80 , 81 - 115 Verbindungen.

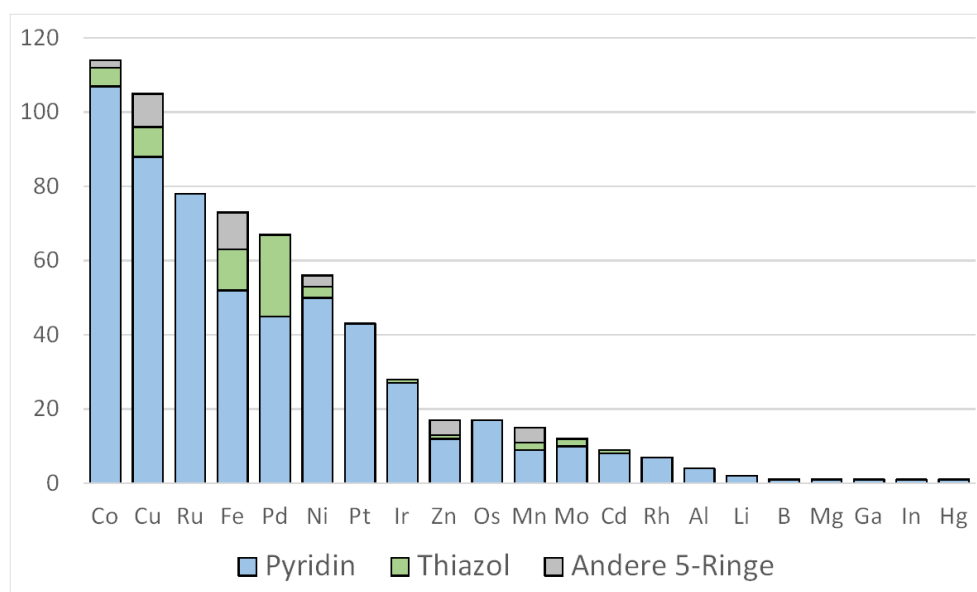
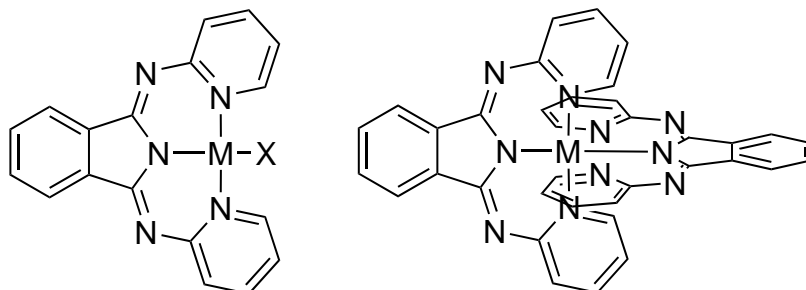


Abb. 1.6. Anzahl literaturbekannter BAI-Komplexe mit den verschiedenen Elementen, aufgeschlüsselt nach Heterocyclus. Komplexe mit identischem BAI-Liganden und unterschiedlichem Gegenion gehen als unterschiedliche Komplexe in die Statistik ein.

Am häufigsten werden Komplexe der Stöchiometrien 1:1 oder 1:2 (Metall:Ligand) erhalten. Der planare BAI-Ligand koordiniert dabei meistens meridional und dreizählig über die aromatischen Stickstoffatome (Schema 1.3).^[70, 91, 92]



Schema 1.3. Häufige Koordinationsmodi von BAI-Liganden.

Aufgrund der potentiell koordinierenden Iminostickstoffatome und der meist freien Drehbarkeit der heterocyclischen Substituenten wurden jedoch auch einige Komplexe mit anderen Koordinationsmodi berichtet. Zu nennen wären hier beispielsweise die Palladium(II)-Komplexe von *Kleeberg*, in denen der heterocyclische Substituent teilweise nicht über das Stickstoffatom, sondern unter Rotation und CH-Aktivierung über das gegenüberliegende Kohlenstoffatom koordiniert (Abb. 1.7).^[93, 94] Einen BPI-Komplex mit Bor, das wegen seiner geringen Größe nur zweifach koordiniert ist, beobachtete *Bender* (Abb. 1.7).^[95]

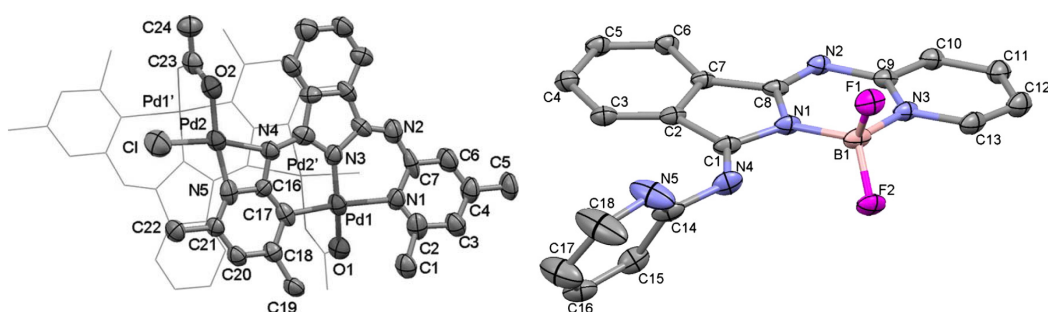


Abb. 1.7. Ungewöhnliche Koordinationsmodi von BAI-Komplexen. Links: CH-aktivierter Pd(II)-Komplex von *Kleeberg*.^[93] rechts: Borkomplex von *Bender*.^[95]

Ebenfalls ungewöhnlich sind zwei von *Wicholas* veröffentlichte trinukleare BAI-Komplexe: Je ein herausgedrehter Heterocyclen der vier BAI-Liganden koordiniert an das zentrale Zink- bzw. Quecksilberatom, wodurch eine Vierfachkoordination auch für die anderen beiden Metallatome entsteht (Abb. 1.8).^[96, 97] Eine Koordination über die Iminostickstoffatome unter Tautomerie des nicht deprotonierten Liganden findet sich in einem von *Dietrich* beschriebenen Cadmiumkomplex (Abb. 1.8).^[98]

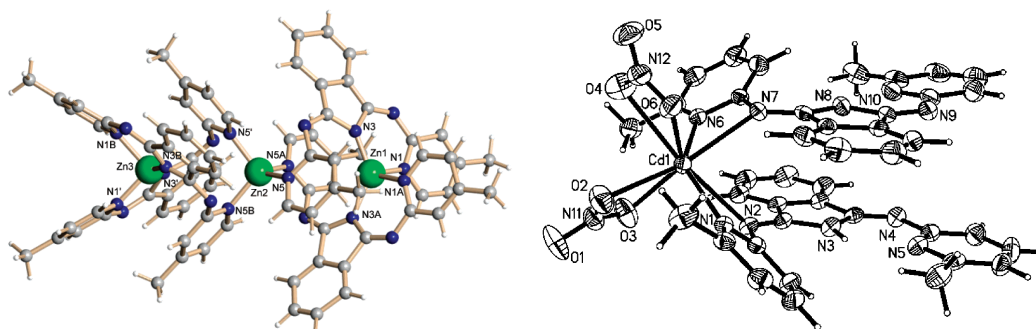


Abb. 1.8. Ungewöhnliche Koordinationsmodi von BAI-Komplexen. Links: Dreikerniger Zn(II)-Komplex von *Wicholas*,^[96] rechts: Koordination über Iminostickstoffatome in einem Cd(II)-Komplex von *Dietrich*.^[98]

1.2.2.1 Verwendung

In der Katalyse finden BAI-Komplexe mit unterschiedlichen Metallionen Anwendung. Früh erkannt wurde die Katalyse der Alkoholoxidation mit Ruthenium-BAI-Komplexen;^[99] kürzlich ergänzten Untersuchungen zur Selektivität sowie die Oxidation von Aminen zu Nitrilen und Iminen diese Erkenntnis.^[100, 101] Zahlreiche Einsatzmöglichkeiten für Cobalt-, Kupfer- und Palladium-BAI-Komplexe findet *Gade*, darunter die lebende radikalische Polymerisation von Acrylaten,^[102] die allylische Peroxidierung,^[91] die asymmetrische Cyclopropanierung,^[103] die Hydrogenierung von Doppelbindungen^[75, 104] und die Trifluormethylierung von β -Ketoestern.^[105] Eisen-BAI-Komplexe zeigen katalytische Aktivität bei der Oxidation von Alkanen,^[106, 107] Aminophenol,^[108] Thioanisolen und Benzylalkoholen^[109, 110] sowie bei der asymmetrischen Hydrosilylierung von Ketonen.^[103] Und ein Aluminium-BAI-Komplex kann zur ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton verwendet werden.^[111] Darüber hinaus sind BAI-Komplexe als Biomimetika von Interesse. *Speier* modelliert beispielsweise mit Kupfer-BAI-Komplexen die Funktion der Superoxid-Dismutase^[74] und der Quercetin-2,3-Dioxygenase^[112] und mit Eisen-BAI-Komplexen die der Catechol-Dioxygenase^[71] sowie der eisenabhängigen Superoxid-Dismutase.^[73] Für den potentiellen Einsatz als Medikamente wurde die Wechselwirkung von Cobalt-BAI-Komplexen mit der DNA erforscht.^[113] Schließlich zeigen Platin-BAI-Komplexe Lumineszenz und könnten daher für optoelektronische Bauteile, als Sensoren und für die photodynamische Therapie geeignet sein.^[64, 65, 114, 115]

2 Liganden

Eine Auswahl unterschiedlich substituierter BAI-Liganden wurde hergestellt und charakterisiert. Die Liganden unterscheiden sich im Typ und im Substitutionsmuster sowohl der Heterocyclen als auch des Rückgrats. Als Heterocyclen wurden Pyridin- und Thiazolgruppen mit Alkyl- oder Chlorsubstituenten verwendet. Als Rückgrat kamen Isoindolin und Pyrrolopyrazin mit Alkyl-, Cyano-, Chlor- oder Phenylsubstituenten zum Einsatz. Aus der Charakterisierung werden in diesem Kapitel die Beobachtungen aus der UV/Vis-Spektroskopie, inklusive des Verhaltens gegenüber Säuren und Basen, und aus der Röntgenstrukturanalyse diskutiert.

2.1 Synthese

Der klassischen Synthese^[81] aus einem aromatischen 1,2-Dinitril und einem 2-Aminopyridin oder 2-Aminothiazol folgend können zahlreiche unterschiedliche BAI-Liganden hergestellt werden (vgl. Kap. 1.2.1.1). Die Auswahl tolerierter Substituenten umfasst Halogene, Nitrile, Alkylgruppen und - mit Einschränkungen - Ester. Letztere werden in den üblicherweise verwendeten alkoholischen Lösungsmitteln (Ethanol, *n*-Butanol) während der Ligandensynthese teilweise umgeestert. Eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden ist in Tabelle 2.1 zu finden, mit einer schematischen Erläuterung der verwendeten Abkürzungen und Nummerierungen in Abbildung 0.1 (Seite 25).

Zum Einsatz kamen zwei Typen substituierter 1,2-Dinitrile: einerseits Phthalodinitril-Derivate, die meist käuflich erhältlich sind, und andererseits 2,3-Dicyano-1,4-pyrazine, die zuerst von *Chen et al.* zur Synthese der BAI-ähnlichen BAP-Liganden verwendet wurden.^[64] Letztere sind aus Diaminomaleonitril und einem 1,2-Diketon in einer einfachen und schnellen Kondensation zugänglich.^[116]

Tab. 2.1. In dieser Arbeit diskutierte BAI-Liganden; für Abkürzungen und Nummerierungen siehe Abb. 0.1.

Rückgratsubstitution	Heterocyclen	Abk.	Nr.	Heterocyclen	Abk.	Nr.
R1 = R2 = H	py-H	BPI	1	th-H	BTI	19
	py-4-Me	4MeBPI	2	th-5-Me	5MeBTI	20
	py-6-Me	6MeBPI	3	th-4-Me	4MeBTI	21
	py-4-Et	4EtBPI	4	th-5-Et	5EtBTI	22
				th-4-iBu	4iBuBTI	23
				th-4-Me-5-iPr	4Me5iPrBTI	24
				th-cyclohexyl	CyBTI	25
	py-myr	myrBPI	5			
	py-car	carBPI	6			
	py-4-Cl	4ClBPI	7^a			
R1 = R2 = CN	py-H	BPI(CN)	8			
	py-myr	myrBPI(CN)	9			
				th-4-Me	4MeBTI(CN)	26
				th-4-Me-5-iPr	4Me5iPrBTI(CN)	27
				th-4-iBu	4iBuBTI(CN)	28
R1 = R2 = Cl	py-H	BPI(Cl)	10			
				th-4-Me	4MeBTI(Cl)	29
				th-4-Me-5-iPr	4Me5iPrBTI(Cl)	30
R1 = R2 = OPh	py-H	BPI(OPh)	11			
R3 = R4 = OMe	py-H	BPI(OMe)	12^a			
PP: R1 = R2 = Me	py-H	BPP(Me)	13			
PP: R1 = Me, R2 = Et	py-H	BPP(MeEt)	14			
PP: R1 = Me, R2 = Pr	py-H	BPP(MePr)	15			
PP: R1 = R2 = Et	py-H	BPP(Et)	16	th-H	BTP(Et)	31
	py-4-Me	4MeBPP(Et)	17	th-4-Me	4MeBTP(Et)	32
				th-4-Me-5-iPr	4Me5iPrBTP(Et)	33
PP: R1 = R2 = Ph	py-H	BPP(Ph)	18			
				th-4-iBu	4iBuBTP(Ph)	34
				th-4-Me-5-iPr	4Me5iPrBTP(Ph)	35

^aNicht in dieser Arbeit synthetisiert, sondern von Dr. A. Scheja oder Dr. C. Kleeberg bereitgestellt.^[68, 87]

Die Reaktionszeiten variieren mit dem elektronischen Charakter der Edukte: elektronenziehende Dinitrile oder Heterocyclen erfordern im allgemeinen längere Reaktionszeiten als elektronenschiebende Bausteine. Die nicht optimierten Ausbeuten variieren sehr stark zwischen 5% und 88%, auch bei der Reproduktion bereits durchgeführter Synthesen.

Auch die Aufreinigung der Produkte gestaltet sich unterschiedlich anspruchsvoll. Hier spielt die Reinheit der Edukte eine Rolle, aber auch die Substitution: Während BAP-Liganden (mit Pyrrolopyrazin-Rückgrat) in den meisten Fällen per Säulenchromatographie aufgereinigt werden müssen, fallen BTI-Liganden (mit Isoindolin-Rückgrat und Thiazol-Heterocyclus) oft bereits in ausreichender Reinheit aus dem Reaktionsgemisch aus und müssen lediglich abfiltriert werden. Die Mehrheit der BAI-Liganden ist in Dichlormethan gut löslich und kann aus Dichlormethanolösung durch Übersichten mit oder Eindiffundieren von *n*-Hexan umkristallisiert werden. Ansonsten erfolgt die Umkristallisation aus gesättigter Lösung in Methanol oder Acetonitril durch Abkühlen oder Verdampfen. Die säulenchromatographische Aufreinigung wurde an Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel kamen Dichlormethan (ggf. unter Zusatz von wenigen % Triethylamin und/oder Methanol), Ethylacetat oder Mischungen von *n*-Pentan und Diethylether zum Einsatz.

2.2 Eigenschaften

2.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

In den Abbildungen 2.1 und 2.2 sind die UV/Vis-Spektren von pyridyl- bzw. thiazolylsubstituierten Liganden im Vergleich gezeigt.

Zunächst ist die ähnliche Bandenstruktur in den Spektren aller BAI-artigen Liganden zu erkennen. Die Spektren erscheinen grob zweigeteilt, mit mehreren definierten Absorptionsmaxima im längerwelligen Bereich sowie einem Einschnitt im Bereich zwischen ca. 300 bis 350 nm. Eine Zuordnung der Banden wurde nicht vorgenommen.

Im Vergleich der pyridylsubstituierten Liganden (Abb. 2.1) wird der Einfluss der Rückgratsubstitution auf die UV/Vis-Spektren deutlich. Die Cl-Substitution (**10**) verändert die Intensitäten der Banden relativ zueinander auf beiden Seiten des erwähnten Einschnitts. Bei CN-Substitution (**8**) erscheint das gesamte Spektrum um etwa 40 nm rotverschoben gegenüber dem des unsubstituierten Liganden BPI (**1**). Das pyrazinbasierte Rückgrat von BPP(Et) (**16**) führt zu einem weniger tief eingeschnittenen, ansonsten den Spektren der isoindolinbasierten Liganden bezüglich der Bandenlage und -form sehr ähnlichen Spektrum.

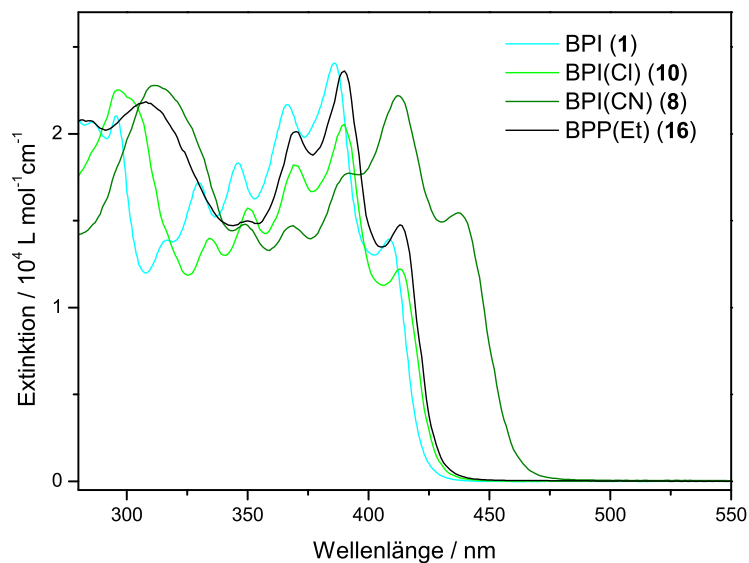


Abb. 2.1. UV/Vis-Spektren ausgewählter BPI- und BPP-Liganden, Messung jeweils in Dichlormethan in Konzentrationen von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

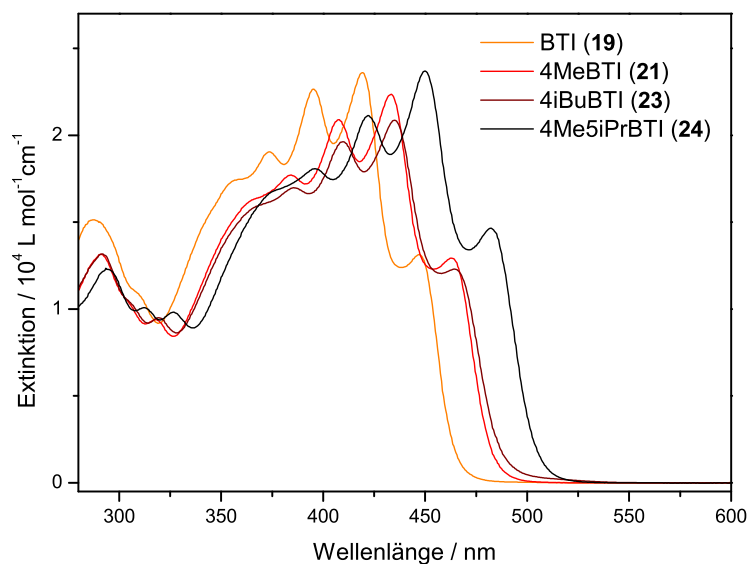


Abb. 2.2. UV/Vis-Spektren ausgewählter BTI-Liganden, Messung jeweils in Dichlormethan in Konzentrationen von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Die Zusammenstellung der Spektren von BTI-Liganden (Abb. 2.2) zeigt den Einfluss der Alkylsubstitution am Thiazolylrest auf die UV/Vis-Eigenschaften. Zu einer Rotverschiebung der Banden auf der längerwelligen Seite des Einschnitts, verglichen mit dem Spektrum des unsubstituierten Liganden **19**, führt jeweils die einfache und die doppelte Alkylsubstitution (**21** bzw. **24**). Eine verlängerte Alkylkette in 4-Position (*i*Butyl (**23**) vs. Methyl (**21**)) hat einen ebenso geringen Einfluss auf die Bandenlage und -intensität wie die Position des Alkylsubstituenten (4-Position (**21**) vs. 5-Position (**20**, nicht gezeigt)).

Beim Vergleich von pyridyl- und thiazolylsubstituierten Liganden (Abb. 2.1 und Abb. 2.2) fällt auf, dass Letztere um ca. 30 nm rotverschoben absorbieren, bezogen auf das langwelligste Absorptionsmaximum. Das Absorptionsmaximum mit der höchsten Energie bei etwa 300 nm taucht in den Spektren beider Ligandtypen auf. Ob diesem Maximum jedoch jeweils derselbe elektronische Übergang zu Grunde liegt oder ob dem genannten Maximum in den Spektren der pyridylsubstituierten Liganden ein relativ zum längerwelligen Teil des Spektrums verschobenes Maximum bei etwa 350 nm zugeordnet werden sollte, kann ohne weitere Untersuchungen hier nicht entschieden werden.

Die Lösungen der Liganden in Dichlormethan erscheinen unterschiedlich intensiv in Farbtönen von blassgelb über orange und bräunlich bis tiefrot. Die Extinktionskoeffizienten aller diesbezüglich charakterisierten Liganden liegen in derselben Größenordnung von etwa $2.2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Tab. 2.2). Demnach beruht der Eindruck unterschiedlicher Farbintensität gleich konzentrierter Lösungen auf der Lage der Absorptionsbanden, nicht auf unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten.

Tab. 2.2. Extinktionskoeffizienten ausgewählter BAI- und BAP-Liganden.

Substitution	BPI	$\epsilon / \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	BTI	$\epsilon / \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
unsubstituiert	1	$2.4 \cdot 10^{-4}$	19	$2.4 \cdot 10^{-4}$
Me neben N _{hc}	3	$1.7 \cdot 10^{-4}$	21	$2.2 \cdot 10^{-4}$
Me			20	$2.4 \cdot 10^{-4}$
Et	4	$2.3 \cdot 10^{-4}$		
Myr	5	$2.1 \cdot 10^{-4}$		
Cl	7	$2.4 \cdot 10^{-4}$		
Cl am Rückgrat	10	$2.1 \cdot 10^{-4}$		
CN am Rückgrat	8	$2.2 \cdot 10^{-4}$		
PP: Et am Rückgrat	16	$2.4 \cdot 10^{-4}$		
PP: Ph am Rückgrat	18	$2.8 \cdot 10^{-4}$		
Me, Pr			24	$2.4 \cdot 10^{-4}$
iBu			23	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Messung in Dichlormethan in Konzentrationen von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

2.2.1.1 Verhalten gegenüber Säure und Base

Die Stabilität von BAI- und BAP-Liganden gegenüber Säure wurde an einer repräsentativen Auswahl von vier Liganden untersucht: BPI (**1**), myrBPI (**5**), BPP(Et) (**16**) und BTI (**19**). Dafür wurde eine Dichlormethan-Lösung des jeweiligen Liganden mit Trifluoressigsäure und Hünig-Base (Reihenfolge variierte) versetzt. Die vier Liganden zeigen analoges Verhalten, so dass in Abbildung 2.3 die UV/Vis-Spektren von **5**, **5** mit Trifluoressigsäure und **5** mit Trifluoressigsäure und anschließender Zugabe von Hünig-Base repräsentativ für alle vier untersuchten Liganden gezeigt werden können.

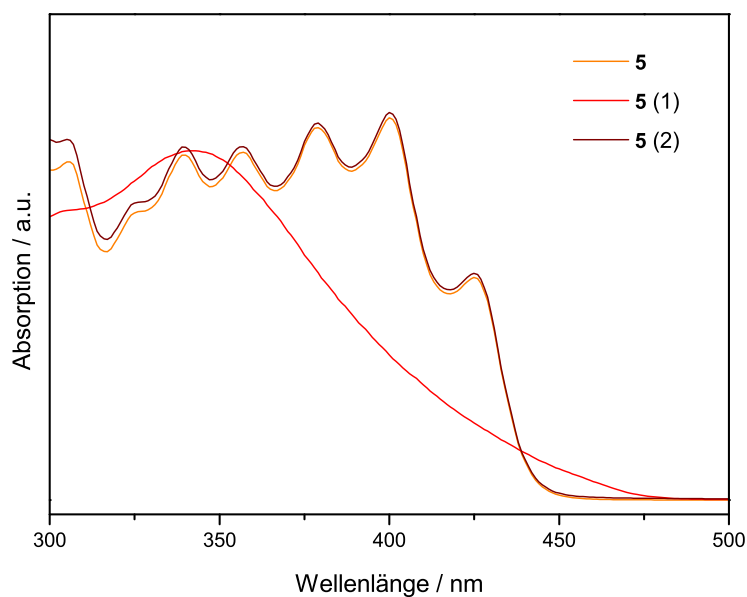


Abb. 2.3. UV/Vis-Spektrum von **5** mit (1) Zugabe von Trifluoressigsäure und (2) anschließender Zugabe von Hünig-Base.

Zu sehen ist die vollständige Reversibilität der Protonierung. Bei Zugabe von Trifluoressigsäure zur Lösung des Liganden kommt es zu einer deutlichen Änderung des UV/Vis-Spektrums, wobei die charakteristische Bandenstruktur verloren geht. Dieser Prozess ist durch anschließende Zugabe von Hünig-Base vollständig umkehrbar. Keine Reaktion ist zwischen dem Liganden und der Hünig-Base zu beobachten, woraus zu schließen ist, dass die Basenstärke Letzterer nicht für eine Deprotonierung des Liganden ausreicht.

2.2.1.2 Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenzeigenschaften der Liganden myrBPI (**5**) und BPI(Cl) (**10**) wurden an einem Gerät des Typs *PTI QuantaMaster 40*, ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel, untersucht. Dabei zeigte der chirale Ligand **5** eine sehr schwache Fluoreszenz bei 468 nm (maximale Fluoreszenz bei Anregung mit 439 nm), während das chlórsubstituierte Derivat **10** noch schwächer bei 454 nm (maximale Fluoreszenz bei Anregung mit 425 nm) emittiert. Auf Grund der extrem niedrigen Intensitäten wurde von weiteren Experimenten abgesehen.

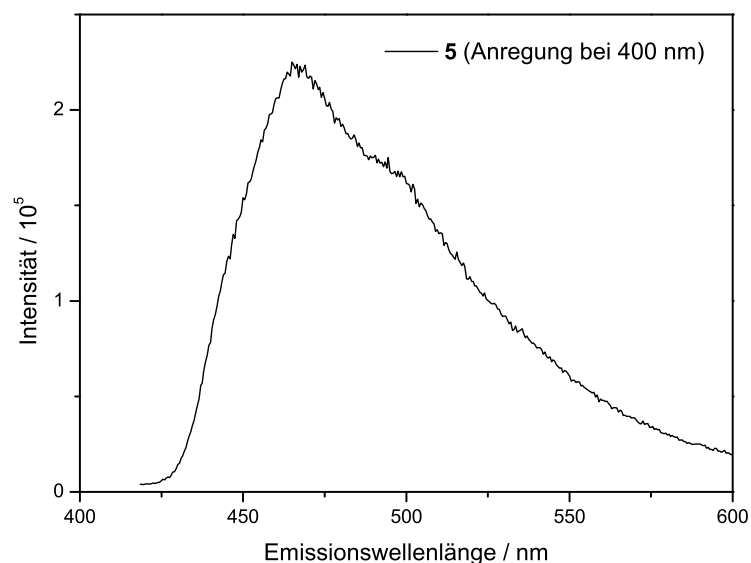


Abb. 2.4. Fluoreszenzspektrum von myrBPI (**5**) in Dichlormethan, Anregung mit 400 nm.

2.2.2 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie wurde zur Charakterisierung von BAI-Liganden lediglich explorativ in zwei Fällen (**1**, **19**) angewendet. Der jeweilige Ligand zersetzt sich während der Messung bereits nach wenigen Cyclen. Dies äußert sich in einer starken Abnahme der Signalintensitäten von Cyclen zu Cyclen. Vor der Zersetzung des Liganden können im Cyclovoltammogramm von **1** (BPI) eine irreversible Oxidation bei 0.346 mV und eine irreversible Reduktion bei -1.943 V beobachtet werden (Abb. 2.5). Auf den Reduktionsvorgang folgen außerdem zwei Wellen bei -1.731 V (sehr wenig ausgeprägt) und -1.119 V, weshalb hier von einem ECE-Mechanismus („Elektrochemisch-Chemisch-Elektrochemisch“) ausgegangen wird: Auf die Reduktion von **1** an der Elektrode bei -1.943 V folgen chemische Prozesse wie Ligandenaustausch oder Reaktionen mit der Elektrodenoberfläche, die zu mindestens einer neuen Spezies führen; diese wird bei -1.731 V bzw. bei -1.119 V wiederum oxidiert. Möglicherweise sind es diese irreversiblen Prozesse, die zur Zersetzung des Liganden führen.

Wird nur bei Potentialen unterhalb von 0 V gemessen, ist weiterhin die irreversible Reduktion mit den beiden folgenden Wellen bei negativen Potentialen sichtbar (Abb. 2.5). In der *Square-Wave*-Voltammetrie liefert **1** von der Änderungsrichtung der angelegten Spannung abhängige Spektren. Wird die Messung bei positivem Potential begonnen, ist nur die Reduktionswelle bei -1.943 V zu sehen. Bei einer Messung von negativen zu positiven Potentialen sind zusätzlich die beiden Wellen bei -1.731 V und -1.119 V sichtbar. Dies belegt den angenommenen ECE-Mechanismus, weil damit klar wird, dass es sich um Oxidationsprozesse aus der reduzierten Spezies handelt, die also ohne die reduzierte Spezies nicht ablaufen.

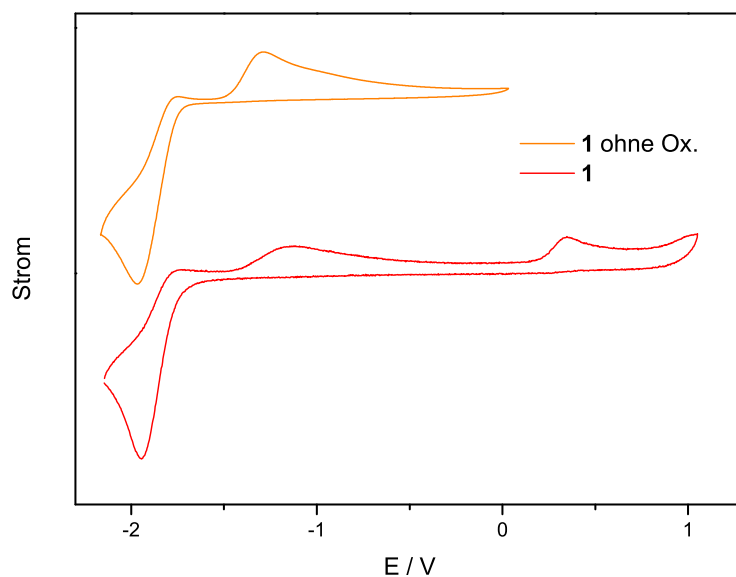


Abb. 2.5. Cyclovoltammogramme von **1** in unterschiedlichen Messbereichen. Messung in abs. Dichlormethan, Vorschubgeschwindigkeit 1000 mV (oben) bzw. 500 mV (unten), Leitsalz $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$, referenziert auf Fc^+/Fc als internen Standard.

2.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Viele BAI-Liganden kristallisieren bereitwillig schon aus dem Reaktionsgemisch (*n*-Butanol, beim Abkühlen von 130 °C auf Raumtemperatur) oder aus einer Dichlormethanolösung mit oder ohne *n*-Hexan (Verdampfen, Übersichten oder Eindiffundieren, Raumtemperatur) und bilden dabei meist dicke Nadeln. Im Folgenden werden die im Zuge der Metallkomplex-Synthese erhaltenen Ligandenkristallstrukturen kurz beschrieben und verglichen.

Die meisten hier untersuchten BAI-Liganden kristallisieren in einer gewinkelten Anordnung der Moleküle zueinander, mit jeweils größten Winkeln zwischen den Molekülen zwischen 46° und 88°. Lediglich bei 4Me5iPrBTP(Et) (**33**) und 4MeBTI(CN) (**26**) wird eine parallele bzw. annähernd parallele Anordnung der Liganden in der Kristallpackung beobachtet (vgl. Tab. 2.3 und Abb. 2.6). Zur Berechnung der Winkel zwischen den Molekülen wird jeweils eine Ebene durch das Rückgrat des Liganden gelegt (Isoindolin bzw. Pyrrolopyrazin, je 9 Atome, C₈N bzw. C₆N₃).

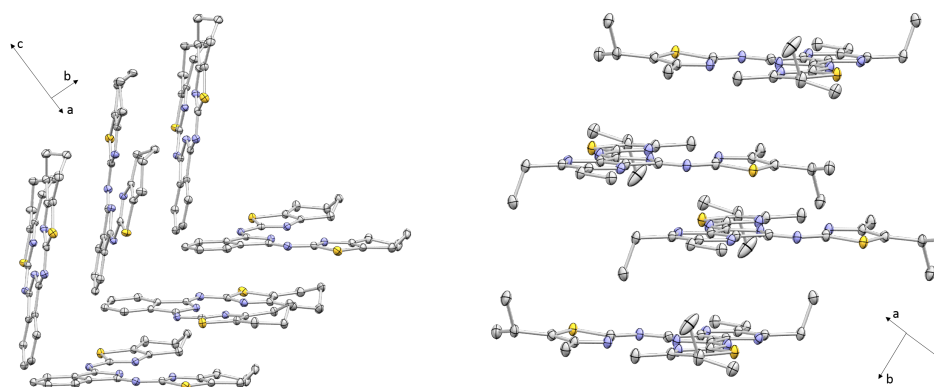


Abb. 2.6. Exemplarische Ausschnitte aus Kristallstrukturen zur Illustration der unterschiedlichen intermolekularen Winkel in Kristallpackungen von BAI-Liganden. Links: Hoher Winkel und annähernd orthogonale Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von CyBTI (**25**). Rechts: Kleiner Winkel und parallele Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von 4Me5iPrBTP(Et) (**33**).

Von Interesse ist darüber hinaus die Krümmung des BAI-Liganden zwischen dem Rückgrat und den heterocyclischen Substituenten. Diese Krümmung wird erfasst, indem Ebenen durch das Rückgrat (s. o.) sowie durch das jeweilige Grundgerüst des Heterocyclus' gelegt werden (Pyridylrest: 6 Atome, C₅N, Thiazolylrest: 5 Atome, C₃NS) und der Winkel jeder Substituentenebene zur Rückgratebene berechnet wird. Die ermittelten Werte liegen zwischen 0.96° und 20.73° (Tab. 2.3). Dabei treten sowohl gleichmäßige Krümmungen auf, bei denen beide Heterocyclen um einen ähnlichen Winkel aus der Rückgratebene ausgelenkt sind (Liganden **5**, **21**, **25**, **27**, **28**, **33**), als auch Krümmungsmuster mit deutlich stärkerer Auslenkung eines der beiden Heterocyclen (Liganden **6**, **11**, **16**, **26**, **35**).

Tab. 2.3. Kristallstrukturdaten zu den in dieser Arbeit per Röntgenstrukturanalyse charakterisierten BAI-Liganden.

Ligand	Raumgruppe	Z	LM	$\angle(\text{inter}) / ^\circ$	Krümmung / $^\circ$	$d(\text{N}_{hc}\text{-N}_{hc}) / \text{\AA}$
5	$P2_12_12_1$	4	H ₂ O	63.83	7.71, -8.89	3.707
6	$P2_12_12_1$	4	H ₂ O	82.95	11.05, 20.73	4.103
11^b	$Pbcn$	16	CHCl ₃	52.03	-6.22, 7.41; 2.08, 19.19	3.544, 3.689
16	$C2/c$	8	H ₂ O	78.67	-4.57, 15.23	3.674
21	$P\bar{1}$	12		87.72	uneinheitlich ^c	3.80
25	$Pbca$	8		79.40	-3.53, -6.51	3.755
26	Pc	2	CH ₂ Cl ₂	4.58	1.54, 6.98	3.822
27	$P2_1/n$	4		74.94	-4.30, -5.47	3.874
28	$Pcca$	4		57.00	2.40 ^a	3.929
33	$P\bar{1}$	2		0	2.98, -5.38	3.830
35	$P2_1/n$	4		46.32	-0.96, -9.86	3.911

^asymmetriebedingt nur ein Wert, ^bkristallisiert als Hydrobromid, ^cKrümmung ca. 3° in gleichem oder entgegengesetztem Drehsinn; LM bezeichnet kokristallisiertes Lösungsmittel, $\angle(\text{inter})$ bezieht sich auf den jeweils größten intermolekularen Winkel unter 90°; unter „Krümmung“ werden die Winkel zwischen der Rückgratebene und der jeweiligen Heterocyclen-Ebene angegeben; N_{hc} sind die Stickstoffatome der Heterocyclen. Alle Größen wurden mit dem Programm *Mercury* berechnet, das keine Standardabweichungen liefert. Für Details zur Berechnung der Ebenen siehe Text.

BPI-Liganden (mit Pyridylsubstituenten) sind durchschnittlich stärker gekrümmt als BTI-Liganden (mit Thiazolylsubstitution), auch bei sterisch anspruchsvoller Alkylsubstitution am Thiazolylrest beispielsweise bei **28**. Dies ist im Hinblick auf eine vermutete größere Kavität von BTI-Liganden - wegen des aus geometrischen Gründen größeren N_{im}-C-N_{th}-Winkels - nachvollziehbar, findet sich aber nicht in den N1-N5-Abständen zwischen den gegenüberliegenden Stickstoffatomen der Pyridinringe wieder, da diese ebenfalls von der Krümmung der Substituenten abhängig sind.

Die meisten hier untersuchten BAI-Liganden kristallisieren ohne Lösungsmiteileinschluss. In drei Fällen ist kokristallisiertes Wasser in der Struktur enthalten (Liganden **5**, **6** und **16**). Die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wassermolekül und einem der Iminostickstoffatome des Liganden ist charakteristisch für BAI-Liganden und wird in allen drei Fällen beobachtet (Abb. 2.7). Kokristallisiertes Dichlormethan oder Chloroform (**11**, **26**) besetzt hingegen Lücken in der Kristallstruktur, ohne an den Liganden zu koordinieren.

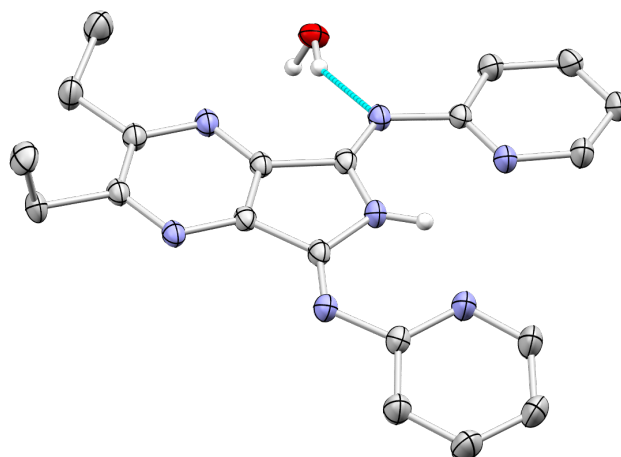


Abb. 2.7. Molekülstruktur von BPP(Et) (**16**): Wasserstoffbrückenbindung (türkis) zwischen kokristallisiertem Wassermolekül und Iminstickstoffatom.

3 Komplexe

1,3-Bis(arylimino)isoindoline (BAIs) sind zur Metallierung mit späten Übergangsmetallen der Oxidationsstufen +II und +III gut geeignet. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Kupfer(II)-Komplexe hergestellt, daneben auch einige Nickel(II)- und Indium(III)-Verbindungen. Von der Charakterisierung der Komplexe werden in diesem Kapitel Beobachtungen aus der UV/Vis-Spektroskopie und aus der Röntgenstrukturanalyse vorgestellt. Von Kupferkomplexen werden außerdem cyclovoltammetrische Untersuchungen diskutiert. Die Molekülstrukturen zeigen sowohl Ligand-Metall-Stöchiometrien von 1:1 als auch von 2:1, teilweise Koordination von zusätzlichen Lösungsmittelmolekülen, und wiederkehrende Merkmale.

Synthese

Die Metallierung von BAI-Liganden mit zweiwertigen Übergangsmetallionen erfolgt in der Regel schnell und problemlos in Methanol, Acetonitril oder Dichlormethan bei Raumtemperatur. Als Metallsalz wird meist das Acetat eingesetzt. Dabei dient das Acetat-Anion als Hilfsbase zur Deprotonierung des Liganden, so dass auf den weiteren Zusatz einer Base verzichtet werden kann. Bei der Verwendung anderer Metallsalze (z. B. Halogenide) wird entweder Triethylamin oder Hünig-Base zum Abfangen der freiwerdenden Protonen zugegeben, oder der Ligand wird mit Natriumhydrid aktiv deprotoniert. Die resultierenden BAI-Komplexe fallen meist in ausreichender Reinheit aus dem Reaktionsgemisch aus und können ansonsten durch Umkristallisation gereinigt werden.



Schema 3.1. Metallierung von BAI-Liganden am Beispiel des BPI und Metallacetat. M = Cu, Ni.

3.1 Kupfer(II)-Komplexe

Alle in dieser Arbeit synthetisierten BAI-Liganden wurden mit Kupfer(II)acetat metalliert, einige zusätzlich mit anderen Kupfersalzen. Tabelle 3.1 bietet einen Überblick über die in dieser Arbeit hergestellten BAI-Kupferkomplexe mit ihrer entsprechenden Nummerierung.

Die Synthese erfolgt bei Raumtemperatur meist in Acetonitril, wobei das Produkt als Feststoff anfällt und unkompliziert vom Reaktionsgemisch abfiltriert werden kann. Im Komplex liegt der BAI-Ligand monoanionisch vor und koordiniert das Kupfer(II)-Zentrum in aller Regel meridional und dreizählig über die Stickstoffatome des Isoindolins und der Heterocyclen, die Iminostickstoffatome koordinieren in dieser Arbeit in keinem Fall an das Metallion. Dabei wird eines der beiden Anionen aus dem verwendeten Kupfer(II)-Salz durch den BAI-Liganden ausgetauscht. Das zweite Anion bleibt als Gegenion zum Ladungsausgleich erhalten und koordiniert meist ebenfalls an das Kupferion.

3.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

Während die BAI-Liganden gelb bis orange oder hellbraun gefärbt sind, zeigen ihre Kupferkomplexe meistens eine grüne Farbe und jedenfalls eine dunklere als die entsprechenden freien Liganden. Diese Farbvertiefung wird in den UV/Vis-Spektren sichtbar. Als Beispiel sind die UV/Vis-Spektren des freien Liganden BPI (**1**) und seines Kupferkomplexes $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) in Abb. 3.1 dargestellt.

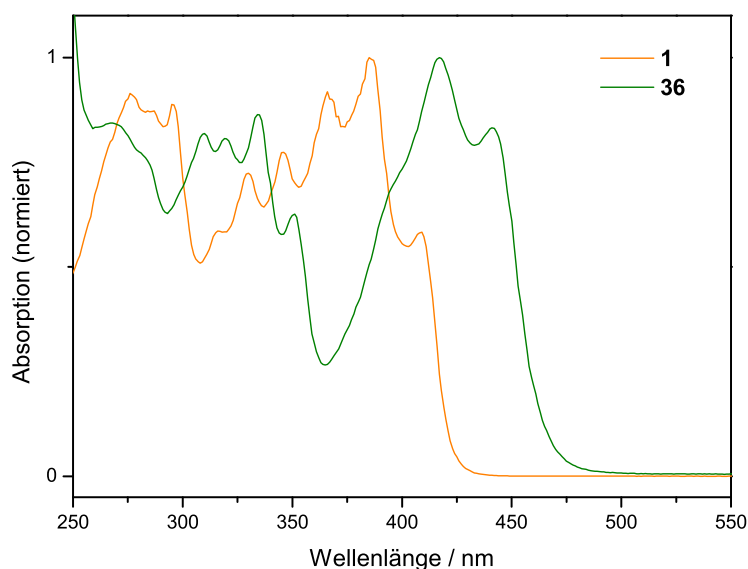


Abb. 3.1. UV/Vis-Spektren von BPI (**1**) und $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) in Dichlormethan als Beispiel für die Farbverschiebung bei Metallierung. Die Spektren wurden auf die Absorptionsbande bei 385 nm (**1**) bzw. 417 nm (**36**) normiert.

Tab. 3.1. In dieser Arbeit synthetisierte BAI-Kupferkomplexe.

Abkürzung	BPI-Ligand	Komplex	Abkürzung	BTI-Ligand	Komplex
[Cu(BPI)(OAc)]	1	36	[Cu(BTI)(OAc)]	19	56
[Cu(BPI)(Cl)]	1	37			
[Cu(4MeBPI)(OAc)]	2	38	[Cu(5MeBTI)(OAc)]	20	57
[Cu(6MeBPI)(OAc)]	3	39	[Cu(4MeBTI)(OAc)]	21	58
[Cu(4EtBPI)(OAc)]	4	40	[Cu(5EtBTI)(OAc)]	22	59
			[Cu(4iBuBTI)(OAc)]	23	60
			[Cu(4Me5iPrBTI)(OAc)]	24	61
			[Cu(CyBTI)(OAc)]	25	62
[Cu(myrbPI)(OAc)]	5	41			
[Cu(carBPI)(OAc)]	6	42			
[Cu(4ClBPI)(OAc)]	7	43			
[Cu(BPI(CN))(OAc)]	8	44			
[Cu(myrbPI(CN))(OAc)]	9	45	[Cu(4MeBTI(CN))(OAc)]	26	63
			[Cu(4Me5iPrBTI(CN))(OAc)]	27	64
			[Cu(4iBuBTI(CN))(OAc)]	28	65
[Cu(BPI(Cl))(OAc)]	10	46	[Cu(4MeBTI(Cl))(OAc)]	29	66
			[Cu(4Me5iPrBTI(Cl))(OAc)]	30	67
[Cu(BPI(OPh))(OAc)]	11	47			
[Cu(BPI(OMe))(OAc)]	12	48			
[Cu(BPP(Me))(OAc)]	13	49			
[Cu(BPP(MeEt))(OAc)]	14	50			
[Cu(BPP(MePr))(OAc)]	15	51			
[Cu(BPP(Et))(OAc)]	16	52	[Cu(BTP(Et))(OAc)]	31	68
[Cu(BPP(Et))(Cl)]	16	53			
[Cu(4MeBPP(Et))(OAc)]	17	54	[Cu(4MeBTP(Et))(OAc)]	32	69
			[Cu(4Me5iPrBTP(Et))(OAc)]	33	70
[Cu(BPP(Ph))(OAc)]	18	55	[Cu(4iBuBTP(Ph))(OAc)]	34	71
			[Cu(4Me5iPrBTP(Ph))(OAc)]	35	72

Das jeweilige Gegenion ergibt sich aus der Abkürzung des Komplexes, z. B. „OAc“ für Acetat. Für Abkürzungen der Liganden vgl. Abb. 0.1 (S. 25) und Tab. 2.1 (S. 38).

Das Spektrum von **36** kann als exemplarisch für die Spektren aller BAI-Kupferkomplexe angesehen werden. Wie die freien Liganden weisen auch die BAI-Kupferkomplexe mehrere Absorptionsmaxima im Bereich von 250 bis 550 nm auf. Der Absorptionsbereich wird durch einen tiefen „Einschnitt“ zweigeteilt (vgl. Abschn. 2.2.1), der, wie jeweils das gesamte Spektrum des Kupferkomplexes, im Vergleich mit dem entsprechenden Ligandenspektrum zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Über diese optisch erkennbaren Ähnlichkeiten zwischen den Liganden- und Kupferkomplexspektren hinaus wurde keine Zuordnung der Absorptionsbanden vorgenommen, so dass auch die eventuelle Verschiebung oder Veränderung konkreter Banden nicht diskutiert werden kann.

Das Substitutionsmuster des Liganden zeigt erwartungsgemäß einen Einfluss auf die UV/Vis-Spektren der Komplexe.

Rückgratsubstitution: Wie bereits in den UV/Vis-Spektren der freien Liganden beobachtet wurde (Abschn. 2.2.1), führt eine Rückgratsubstitution mit elektronenziehenden Substituenten (CN, Cl) zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums in den längerwelligen Bereich. Elektronenschiebende Substituenten (OPh, OMe, Et) am Rückgrat verursachen jedoch keine Blauverschiebung des gesamten Spektrums, sondern nur geringe Veränderungen im niedererwelligen Bereich. In einigen Fällen taucht eine neue Absorptionsbande bei etwa 310 nm auf, die in den übrigen Fällen aber auch unter anderen Banden verborgen liegen könnte. Die Spektren der BAP-Kupferkomplexe mit ihrem elektronenärmeren pyrazinbasierten Rückgrat sind gegenüber denen der Kupferkomplexe mit Isoindolin-Rückgrat grundsätzlich zu höheren Wellenlängen verschoben. Darüber hinaus ist ihnen eine verringerte Bandenstruktur im niedererwelligen Bereich des Spektrums („links“ vom Einschnitt) gemein. Der Einfluss der Rückgratsubstitution ist in Abbildung 3.2 anhand der entsprechenden Spektren dargestellt.

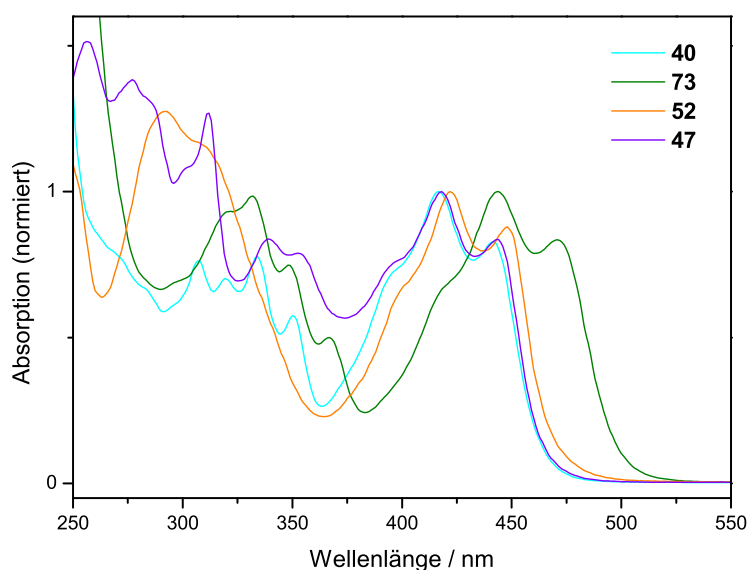


Abb. 3.2. UV/Vis-Spektren von [Cu(4EtBPI)(OAc)] (**40**), [Cu(4EtBPI(CN))(OAc)] (**73**), [Cu(BPP(Et))(OAc)] (**52**) und [Cu(BPI(OPh))(OAc)] (**47**) in Dichlormethan zur Illustration des Einflusses der Rückgratsubstitution, jeweils normiert auf 417 nm (**40**), 444 nm (**73**), 422 nm (**52**) bzw. 418 nm (**47**).

Substitution an den Heterocyclen: Hauptsächlich Substitutionsmuster mit unterschiedlichen Alkylresten an den Heterocyclen wurden untersucht, wobei vor allem die Position der Substituenten einen Einfluss auf das UV/Vis-Spektrum hat. Generell führt die Alkylsubstitution zu einer Verschiebung des Spektrums ohne relative Intensitätsveränderungen oder neu auftretende Banden. Zu einer größeren Verschiebung in den langwelligeren Bereich kommt es bei einer Substitution in 6-Position bei Pyridylresten und in 4-Position bei Thiazolylresten, also jeweils der Position, die dem Kupferzentrum am nächsten liegt. Mehrfache Substitution wie beispielsweise bei [Cu(carBPI)(OAc)] (**42**) und [Cu(4Me5iPrBTI)(OAc)] (**61**) hat eine stärkere bathochrome Verschiebung zur Folge. Die Länge der Alkylkette ist dagegen kaum von Bedeutung, wie durch die gegeneinander nicht verschobenen UV/Vis-Spektren von [Cu(5MeBTI)(OAc)] (**57**) und [Cu(5EtBTI)(OAc)] (**59**) bzw. [Cu(4MeBTI)(OAc)] (**58**) und [Cu(4iBuBTI)(OAc)] (**60**) belegt werden kann. Der Einfluss der Substitution an den Heterocyclen ist in Abbildung 3.3 anhand der entsprechenden Spektren dargestellt.

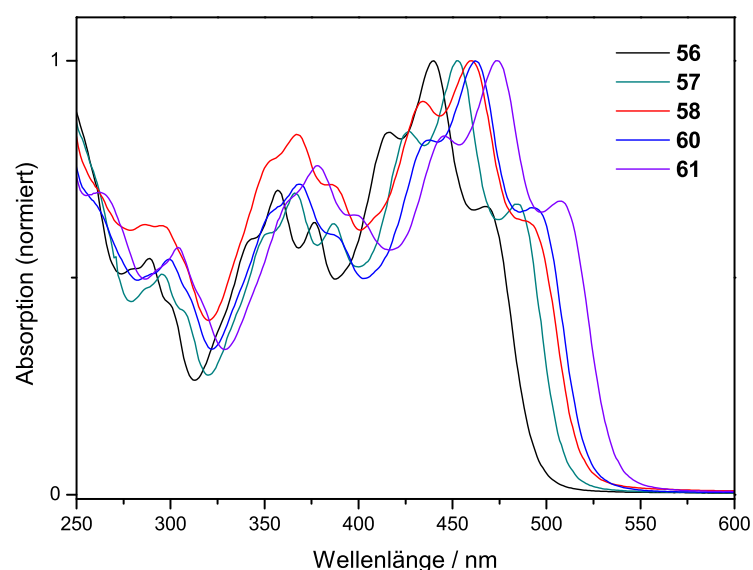


Abb. 3.3. UV/Vis-Spektren von [Cu(BTI)(OAc)] (**56**), [Cu(5MeBTI)(OAc)] (**57**), [Cu(4MeBTI)(OAc)] (**58**), [Cu(4iBuBTI)(OAc)] (**60**) und [Cu(4Me5iPrBTI)(OAc)] (**61**) zur Illustration des Einflusses der Substitution an den Heterocyclen. Die Spektren wurden auf die Absorptionsbande bei 440 nm (**56**), 453 nm (**57**), 460 nm (**58**), 463 nm (**60**) bzw. 473 nm (**61**) normiert.

3.1.1.1 Fluoreszenzmessungen

Die Fluoreszenzeigenschaften von $[\text{Cu}(\text{myrBPI})(\text{OAc})]$ (**41**) wurden an einem Gerät des Typs *PTI QuantaMaster 40*, ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel, untersucht. Dabei zeigte der chirale Komplex **41** eine sehr schwache Fluoreszenz bei 490 nm (Anregung mit 374 nm). Auf Grund der extrem niedrigen Intensitäten wurde von weiteren Experimenten abgesehen.

3.1.1.2 Versuche zur Koordination von Thiophenolaten an BAI-Kupferkomplexe

Im Zuge der Suche nach geeigneten schwefelhaltigen Brückenliganden zur Synthese von Koordinationspolymeren (siehe Kap. 4.2.2) wurden Thiophenolate in Betracht gezogen. Durch eine Verbrückung über ein einzelnes Schwefelatom könnte damit ein sehr kurzer Abstand zwischen den verbrückten Kupferzentren erreicht werden, was einen magnetischen Austausch begünstigen würde. Zunächst wurden UV/Vis-Spektren von BAI-Kupferkomplexen unter Zugabe von 4-Methylthiophenol (MePhSH), Natrium-4-methylthiophenolat (MePhSNa) bzw. -pentafluorthiophenolat (F_5PhSNa) aufgenommen, um einerseits festzustellen, ob eine Koordination stattfindet, und andererseits, ob dabei das Kupferion aus dem BAI-Liganden entfernt wird (um reine Kupferthiophenolate zu bilden).

4-Methylthiophenol

Die Zugabe einer nicht-stöchiometrischen Menge von festem 4-Methylthiophenol zu Lösungen von **36**, **37**, **53**, **58** und **69** hat drei unterschiedliche Reaktionen zur Folge.

- Im UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) ist ein teilweiser Verlust der Bandenstruktur im höherwelligen Bereich des Spektrums zu sehen. Außerdem entstehen zwei neue, breite Banden bei etwa 500 nm (teilweise überlagert) und bei etwa 650 nm. Bei diesen Banden könnte es sich um LMCT-Banden eines Charge-Transfer-Prozesses zwischen dem 4-Methylthiophenol und dem Kupferzentrum handeln. Der Vergleich mit dem Spektrum des reinen Liganden **1** zeigt, dass keine Demetallierung stattgefunden hat; die intakte Bandenstruktur im niedrigerwelligen Bereich des Spektrums spricht gegen eine unspezifische Zersetzung des Komplexes (Abb. 3.4).
- Die Komplexe $[\text{Cu}(4\text{MeBTI})(\text{OAc})]$ (**58**) und $[\text{Cu}(4\text{MeBTP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**69**) reagieren mit Demetallierung. Die UV/Vis-Spektren der beiden Verbindungen nehmen innerhalb weniger Minuten nach 4-Methylthiophenol-Zugabe das Aussehen der entsprechenden Ligandenspektren an. Den Komplexen **58** und **69** ist der sterische Anspruch durch Methylgruppen in 4-Position, also neben dem Kupferatom, gemein. Möglicherweise verhindern die Methylgruppen eine zerstörungsfreie Koordination des 4-Methylthiophenols an das Kupferzentrum. Andere Begründungen könnten vom elektronischen Charakter oder der Ligandenstärke der Liganden, verglichen mit BPI (**1**, s. o.), ausgehen.

- Die Spektren der Komplexe mit Chlor als Gegenion, $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Cl})]$ (**37**) und $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Cl})]$ (**53**) verändern sich nicht. Offenbar findet keine Koordination des 4-Methylthiophenols an das Kupferzentrum statt.

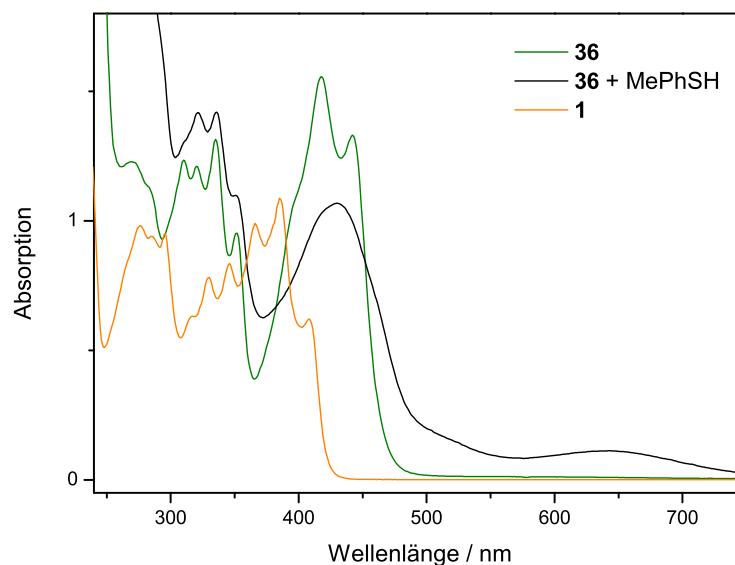


Abb. 3.4. UV/Vis-Spektren in Dichlormethan von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**), BPI (**1**) und **36** mit Zugabe von 4-Methylthiophenol (MePhSH).

Natrium-4-methylthiophenolat

Eine methanolische Lösung von Natrium-4-methylthiophenolat wurde hergestellt, indem 4-Methylthiophenol in Methanol gelöst wurde und eine äquivalente Menge Natriumhydroxid, ebenfalls in Methanol gelöst, dazugegeben wurde. Bei der UV/Vis-spektroskopischen Messung wurden jeweils nacheinander ein, drei und fünf Tropfen der methanolischen Natrium-4-methylthiophenolat-Lösung zu etwa fünfzigfach schwächer konzentrierten Lösungen der Komplexe in Dichlormethan gegeben. Nicht-stöchiometrische Mengen Methylthiophenolatlösung wurden bei den Messungen von **52**, **53** und **58** verwendet. Im Fall von **36** (Abb. 3.5), **37** und **69** wurde stöchiometrisch gearbeitet. Vier unterschiedliche Reaktionen sind zu beobachten.

- Keine Reaktion ist bei Zugabe von Methylthiophenolatlösung zu gelöstem $[\text{Cu}(4\text{MeBTI})(\text{OAc})]$ (**58**) zu erkennen.
- $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**52**) und $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Cl})]$ (**53**) reagieren mit einem Verlust der Bandenstruktur. Es bleibt in beiden Fällen ein breites Absorptionsmaximum bei etwa 420 nm. Diese Beobachtung wird als Zersetzung des Ligandensystems unter Bildung verschiedener Kupferthiophenolatspezies interpretiert.
- Im Spektrum von $[\text{Cu}(4\text{MeBTP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**69**) ist eine schrittweise Veränderung der Bandenlagen und -intensitäten zu beobachten, die sich mit einer partiellen Demetallierung deckt: Dem freien Liganden 4MeBTP(Et) (**32**) zugehörige neue Banden treten auf, während die dem Kupfer-

komplex zugehörigen Banden schwächer werden. Der Vorgang beginnt ab etwa 1 Äquivalent MePhSNa, doch selbst bei Zugabe von 8 Äquivalenten ist noch keine vollständige Demetallierung zu beobachten. Möglicherweise stellt sich ein Gleichgewicht zwischen BAI-Kupferkomplex und Thiophenolat-Kupferkomplex ein. Keine neuen Banden im höherwelligen Bereich (wie bei **36** mit MePhSH, s. o.) entstehen, so dass nicht von einer Koordination des Methylthiophenolat-Anions an das Kupferzentrum im BAI-Liganden ausgegangen wird.

- Die Spektren von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) und $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Cl})]$ (**37**) verändern sich bei Zugabe von Methylthiophenolatlösung analog wie bei Zugabe von Methylthiophenol zu **36**. Im höherwelligen Bereich der Spektren kommt es zu einem Verlust der Bandenstruktur sowie zur Ausbildung zweier neuer, breiter Absorptionsmaxima (in beiden Fällen bei ca. 500 und ca. 650 nm, siehe Abb. 3.5). Die quantitative Untersuchung zeigt erst bei 2 Äquivalenten Methylthiophenolat in Bezug auf **36** keine nennenswerte Änderung des UV/Vis-Spektrums mehr, während im Spektrum von **37** selbst bei 4 Äquivalenten noch kein Endzustand erreicht ist.

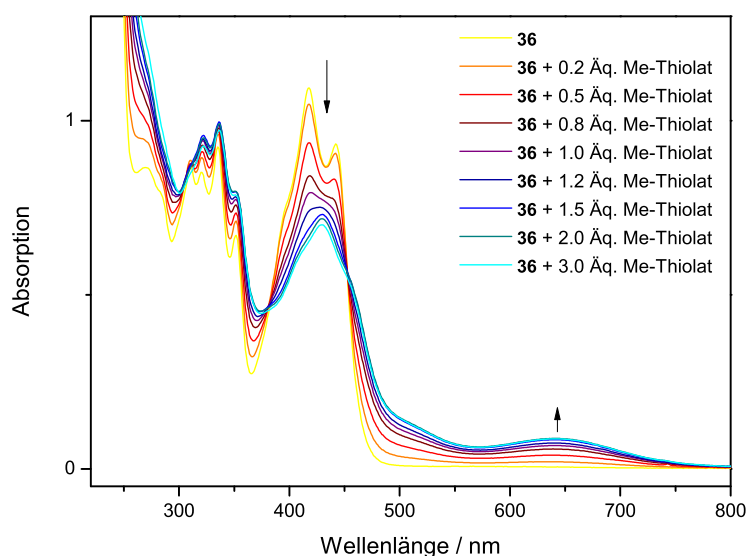


Abb. 3.5. UV/Vis-Spektren in Dichlormethan von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) mit Zugabe von stöchiometrischen Mengen Natrium-4-methylthiophenolatlösung (MePhSNa) in Methanol.

Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorthiophenolat

Die methanolische Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorthiophenolatlösung wurde analog zum bereits beschriebenen Vorgehen bei Natrium-4-methylthiophenolat angesetzt. Damit wurden Lösungen von **52** und **53** in Dichlormethan nicht-stöchiometrisch, Lösungen von **36**, **58** und **69** in Dichlormethan stöchiometrisch versetzt. Das Ergebnis ist bei allen untersuchten Komplexen ähnlich.

- Mehrere Veränderungen sind in den UV/Vis-Spektren der mit Pentafluorthiophenolatlösung versetzten Komplexe zu beobachten. Erstens ist eine Intensitätszunahme der Banden im kürzerwelligen Bereich zu sehen, die allerdings teilweise auch dem bei etwa 200 bis 350 nm absorbierenden Pentafluorthiophenolat geschuldet sein kann. Zweitens findet eine leichte Intensitätsabnahme und Verschiebung der Banden im höherwelligen Bereich des Spektrums statt. Und schließlich entstehen bei noch höheren Wellenlängen jeweils zwei neue, breite Absorptionsmaxima. In Abbildung 3.17 ist exemplarisch das Spektrum von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) mit Zugabe von Pentafluorthiophenolat zu sehen, an dem die beschriebenen Veränderungen auch der übrigen Komplexe betrachtet werden können. Ein isosbestischer Punkt bei ca. 380 nm im Spektrum von **36** deutet auf die Entstehung einer einheitlichen Spezies hin. Interpretiert werden die Beobachtungen mit einer Koordination des Pentafluorthiophenolat-Anions an das Kupferzentrum des BAI-Komplexes, ohne dass es zu einer Demetallierung oder einer Zerstörung des Liganden kommt. Die beobachteten Vorgänge kommen trotz Zugabe von mehreren Äquivalenten Pentafluorthiophenolat zu keinem Endzustand. Möglicherweise wird ein Gleichgewicht zwischen dem Pentafluorthiophenolat-Addukt und dem Kupferkomplex eingestellt.

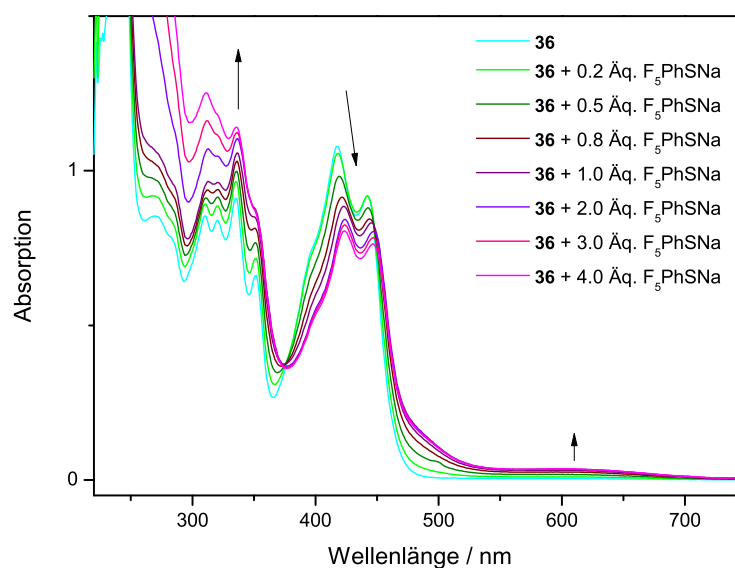


Abb. 3.6. UV/Vis-Spektren in Dichlormethan von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) mit Zugabe von stöchiometrischen Mengen Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorthiophenolatlösung (F_5PhSNa) in Methanol.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass in einigen Fällen eine zerstörungsfreie Koordination von Thiophenolat an BAI-Kupferkomplexe stattfindet und somit thiophenolatverbrückte Koordinationspolymere im Bereich des Möglichen liegen.

3.1.2 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie wurde zur Charakterisierung der Kupferkomplexe nur in geringem Umfang eingesetzt, da sich die BAI-Komplexe, ebenso wie die freien Liganden, während der Messung schnell zersetzen (vgl. Kap. 2.2.2) und außerdem nur wenig aussagekräftige Daten erhalten werden. Abbildung 3.7 zeigt das Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) im Vergleich mit dem des freien Liganden BPI (**1**). Drei irreversible Reduktionsvorgänge, eine darauf folgende sehr kleine Welle sowie eine stark verbreiterte Welle im Oxidationsbereich sind zu erkennen. Wie bereits bei der Betrachtung der Liganden geschlussfolgert wurde (Kap. 2.2.2), sind die zu beobachtenden irreversiblen Prozesse möglicherweise an der Zersetzung der Substanz während der Messung beteiligt.

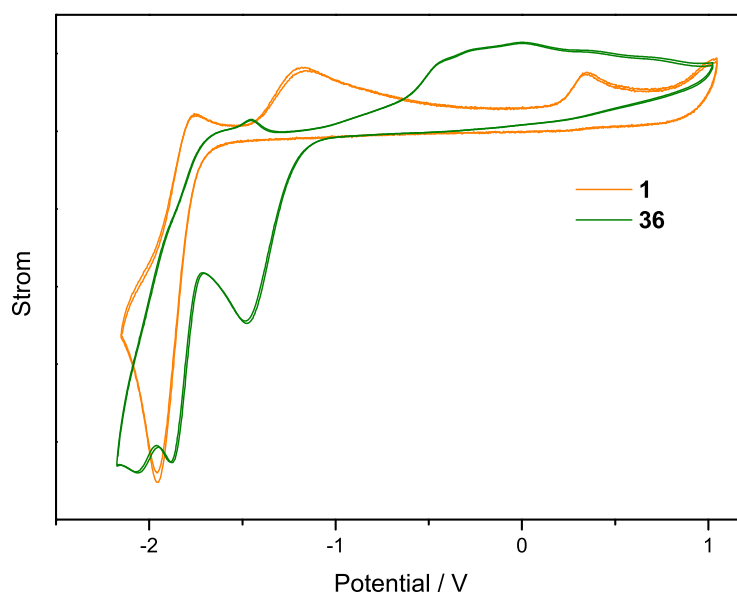


Abb. 3.7. Cyclovoltammogramme von BPI (**1**) und $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) im Vergleich. Messung in abs. Dichlormethan, Vorschubgeschwindigkeit 1000 mV, Leitsalz $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$, referenziert auf Fc^+/Fc als interner Standard.

Wird der Messbereich auf -1.5 bis 0 V verkleinert, sind weiterhin der erste Reduktionsschritt (Red1) und die breite Welle im Oxidationsbereich sichtbar. Die erste, kleinere Welle fehlt jedoch. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei diesem Oxidationsprozess um eine chemische Folgereaktion aus einer der beiden anderen irreversiblen Reduktionsschritte (Red2 oder Red3) handelt. Das *Square-Wave*-Voltammogramm ist wenig aufschlussreich: die beiden Spektren aus den Messungen mit unterschiedlicher Richtung der angelegten Spannung zeigen kaum Übereinstimmungen. Offenbar findet während der Messung eine Vielzahl unterschiedlicher, meist irreversibler Prozesse statt, die aufzuschlüsseln den Umfang dieser Arbeit übersteigt.

Neben dem Acetatkomplex **36** wurden noch vier weitere BPI-Kupferkomplexe mit anderen Gegenionen vermessen (Cl (**37**), Br (**74**), N₃ (**75**) und Isonicotinat (**76**)). Die elektronischen Eigenschaften dieser fünf Verbindungen lassen sich am besten anhand der Potentiale der drei irreversiblen Reduktionswellen vergleichen (Tab. 3.2). In der Reihe Acetat - Chlorid - Bromid verschieben sich jeweils alle Reduktionsvorgänge hin zu positiveren Potentialen. Der Azid- und der Isonicotinat-Komplex zeigen in ihren Cyclovoltammogrammen hingegen einen in Bezug auf den Acetat-Komplex größeren Abstand zwischen den Potentialen Red1 und Red2. So liegt das Potential Red1 von **75** etwas unter dem entsprechenden von **37**, Red2 jedoch knapp über Red2 von **37**. Red1 von **76** liegt im Bereich von Red1 von **74**, Red2 von **76** entspricht allerdings eher Red3 als Red2 von **74**. Red3 von **76** fehlt.

Tab. 3.2. Potentiale der irreversiblen Reduktionswellen von BAI-Kupferkomplexen mit unterschiedlichen Anionen.

Komplex	Anion	E°_{Red1} / V	E°_{Red2} / V	E°_{Red3} / V
36	Acetat	-1.475	-1.878	-2.061
75	Azid	-1.153	ca. -1.67	-1.898
37	Chlorid	-1.125	-1.692	
76	Isonicotinat	-1.099	-1.880	
74	Bromid	-1.031	ca. -1.57	ca. -1.85

Messung in abs. Dichlormethan, Vorschubgeschwindigkeit 500 mV, Leitsalz *n*Bu₄PF₆, referenziert auf Fc⁺/Fc als interner Standard.

Das elektrochemische Verhalten der Kupferkomplexe könnte bei genauerer Untersuchung möglicherweise auf die unterschiedlichen koordinationsgeometrischen Charakteristika von Cu(II) und Cu(I) zurückgeführt werden. Findet eine metallzentrierte Reduktion statt, könnte sich die Position des Gegenions oder die Koordination des Kupferzentrums an den BAI-Liganden selbst (z. B. durch Koordination an zwei statt drei Stickstoffatome) verändern. Dadurch würden eventuell Koordinationsstellen frei, die die Oxidationsprozesse ermöglichen könnten, die zum Abbau der Verbindungen während der Messung führen. Diese Überlegungen sind jedoch rein spekulativ und ohne die experimentelle Komponente nicht weiter nutzbar. Cyclovoltametrische Untersuchungen an BAI-Komplexen wurden ansonsten nur von *Speier et al.* an Eisen(III)-Komplexen durchgeführt.^[71] Dort werden ebenfalls irreversible Übergänge bei Verwendung des Liganden BPI (**1**) beobachtet. Komplexe mit anderen Liganden zeigen teilweise auch quasi-reversible Prozesse.^[71] Eine Vergleichbarkeit zu den in dieser Arbeit aufgenommenen Cyclovoltammogrammen besteht wegen der unterschiedlichen Messbedingungen, des kleineren Messbereichs und des anderen Metallions nicht.

3.1.3 Röntgenstrukturanalyse

Viele BAI-Kupferkomplexe kristallisieren bereitwillig aus Lösungen in Dichlormethan durch Übersichten mit oder Eindiffundieren von *n*-Hexan oder *n*-Heptan oder aus Lösungen in Acetonitril oder Methanol durch Verdampfen des Lösungsmittels. Da in der Komplexsynthese meistens Kupfer(II)acetat als Metallierungsreagenz eingesetzt wurde (vgl. S. 49), konnte eine große Vielfalt von Acetatkomplexen röntgenstrukturanalytisch untersucht werden, sowie eine kleinere Zahl von Komplexen mit anderen Gegenionen. Zwischen vielen Acetatkomplexen sind dabei strukturelle Ähnlichkeiten bezüglich der Konnektivitäten, der intramolekularen Winkel und der Anordnung der Moleküle in der Kristallpackung festzustellen. Diese werden im Folgenden zuerst diskutiert, bevor andere Gegenionen und ungewöhnliche Strukturen zur Sprache kommen. In diesem Kapitel werden im übrigen nur monomere Strukturen behandelt. Im Kristallverband polymere Verbindungen werden in Kapitel 4 beschrieben.

3.1.3.1 Kupferkomplexe mit Acetat - „Gewöhnliche“ Kristallstrukturen

Die häufigste Koordination von Cu(II) in BAI-Komplexen ist in Abbildung 3.8 exemplarisch am Beispiel des [Cu(BPI)(OAc)] (**36**) gezeigt.

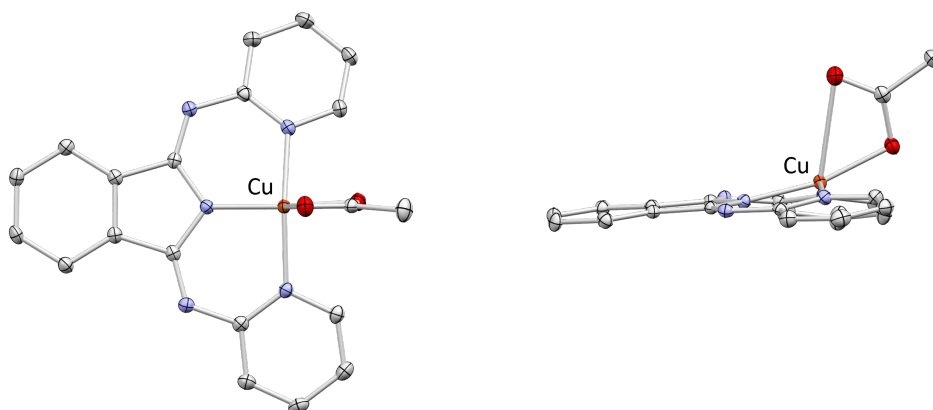


Abb. 3.8. Molekülstruktur von **36** zur Illustration der häufigsten Koordination von Cu(II). Links: Draufsicht, rechts: Seitenansicht (bezogen auf den BPI-Liganden).

Das Kupfer(II)ion wird von drei Stickstoffatomen des einfach deprotonierten BAI-Liganden und einem Sauerstoffatom des Acetations koordiniert. Der Abstand des zweiten Sauerstoffatoms des Acetations zum Kupferzentrum ist zwar wesentlich größer als der des koordinierenden Sauerstoffatoms (2.4-2.9 Å ggü. 1.93-1.98 Å), liegt jedoch meist noch unter der Summe der jeweiligen *van der Waals*-Radien.

Zudem nimmt das zweite Sauerstoffatom trotz grundsätzlich freier Drehbarkeit des Acetations eine dem Kupferion zugewandte Position ein, so dass hier zumindest eine schwache Wechselwirkung vermutet werden kann. Auf der dem Acetation abgewandten Seite des Kupferions (bezogen auf den Liganden) bleibt eine Koordinationsstelle frei, die nur in zwei Fällen (**43** und **54**) mit einem Wassermolekül besetzt wird. Dass diese Koordinationsstelle trotz des während der Kristallisation (zumindest in dieser Arbeit) ubiquitär vorhandenen Wassers und trotz der Neigung von Cu(II) zu oktaedrischen Koordinationsumgebungen nicht häufiger besetzt wird, ist zunächst verwunderlich. Ein Grund dafür könnte eine in vielen der hier diskutierten Kristallstrukturen beobachtete Anlagerung je zweier BAI-Kupferkomplexe zu Paaren in der Kristallpackung sein. Ein solches Komplexpaar ist exemplarisch am Beispiel des $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Anlagerung kommt vermutlich durch eine π -System-vermittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Komplexe zustande.

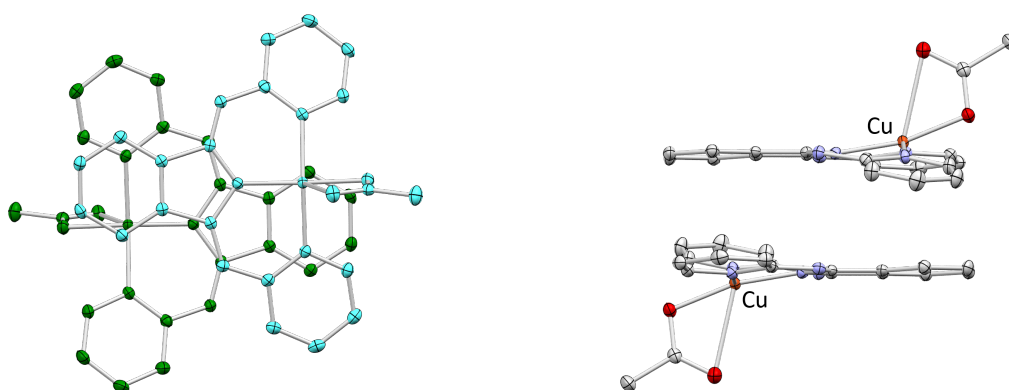


Abb. 3.9. Komplexpaar aus der Kristallstruktur von **36** zur Illustration der paarweisen Anlagerung je zweier BAI-Komplexe in der Kristallpackung. Links: Draufsicht, zur besseren Übersichtlichkeit zweifarbig dargestellt. Rechts: Seitenansicht mit elementbezogener Färbung.

Die meisten BAI-Kupferkomplexe kristallisieren in den Raumgruppen $P\bar{1}$ (**39**, **40**, **50**, **51**, **56**, **59**, **60**, **61**, **70**, **72**, **73**) oder $P2_1/c$ (**36**, **46**, **49**, **58**, **62**, **65**, **71**). Andere Raumgruppen sind $C2/c$ (**48**) bzw. $I2/a$ (**54**), $P2_12_12_1$ (**43**) und $Pca2_1$ (**69**). Gut die Hälfte der hier besprochenen Kristalle enthält kein kokristallisiertes Lösungsmittel (**39**, **40**, **49**, **58**, **59**, **60**, **61**, **65**, **69**, **73**). In den übrigen ist meistens Dichlormethan zu finden (**50**, **51**, **54**, **56**, **62**, **71**, **72** (3x)), sonst Methanol (**36**, **46**), Acetonitril (**70**) oder Wasser (**43**, **48**, **54**).

Zum Vergleich der Kristallstrukturen der BAI-Kupferkomplexe werden folgende Größen herangezogen: der jeweils größte intermolekulare Winkel unter 90° sowie gegebenenfalls der Abstand zwischen parallelen Komplexen, die Auslenkung des Kupfer(II)-Zentrums aus der Ligandenebene und die Abstände $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{OAc}})$ zwischen dem Kupferzentrum und den Sauerstoffatomen O_{OAc} des Acetats. Für die ersten drei genannten Größen wird als Berechnungsgrundlage jeweils eine Ebene durch die neun Atome des Rückgrats des Liganden (C_8N bzw. C_6N_3) gelegt (vgl. auch Kap. 2.2.3). Diese Ebene wird als Rückgratebene oder Ligandenebene bezeichnet. Alle Berechnungen werden mit dem Programm *Mercury* durchgeführt, das keine Standardabweichungen ausgibt. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tab. 3.3. Kristallstrukturdaten zu den in dieser Arbeit per Röntgenstrukturanalyse charakterisierten BAI-Kupferkomplexen mit Acetat als Gegenion.

Komplex	$\angle(\text{inter}) / ^\circ$	d(inter)	Auslenkung Cu / Å	d(Cu-O1 _{OAc}) / Å	d(Cu-O2 _{OAc}) / Å
36	63.70		0.282	1.950	2.619
39	0	3.626	0.357	1.935	2.623
40	0	2.954	0.250	1.938	2.885
43^a	40.61		0.179	1.971	2.720
46	15.41		0.331	1.954	2.609
48	3.32		0.285	1.958	2.648
49	55.84		0.529	1.953	2.476
50	0	3.365	0.082	1.941	2.642
51	0	3.333	0.084	1.943	2.608
54^a	2.75		0.055	1.969	2.831
56	0	3.247	0.106	1.938	2.923
58	80.05		0.665	1.966	2.541
59	0	3.285	0.175	1.975	2.498
60	60.71		0.392 - 0.534	1.941 - 1.953	2.593 - 2.628
61	0	3.404	0.449	1.966	2.521
62	76.57		0.454	1.952	2.580
65	10.75		0.615	1.962	2.538
69	79.08		0.496	1.948	2.630
70	0	3.638	0.585	1.949	2.431
71	44.77		0.697	1.958	2.523
72	21.88		0.355, 0.819	1.970, 1.975	2.578, 2.587
73	0.28		0.264, 0.287	1.938, 1.947	2.495, 2.624

^aZusätzliches Wassermolekül an Cu. $\angle(\text{inter})$ bezieht sich auf den jeweils größten intermolekularen Winkel unter 90°; im Fall paralleler Moleküle wird der intermolekulare Abstand d(inter) angegeben. **Grün:** Niedrigste Werte, **Rot:** Höchste Werte. Alle Größen wurden mit dem Programm *Mercury* berechnet. Für Details zu den Berechnungen siehe S. 61.

Die **größten intermolekularen Winkel** sollen als Indikator für die Lage der Moleküle zueinander in der Kristallpackung dienen. Sie nehmen Werte auf der ganzen Bandbreite zwischen 0° (parallele Lage) und 80° (annähernd orthogonale Lage der Moleküle) an. Abhängigkeiten der Molekülanordnung von der Heterocyclus- oder Rückgratsubstitution sind kaum zu erkennen. Bei Rückgratsubstitution mit CN-, Cl- oder Ph-Gruppen werden überdurchschnittlich viele kleine Winkel beobachtet (Komplexe $[\text{Cu}(\text{4EtBPI}(\text{CN}))(\text{OAc})]$ (**73**), $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{OAc})]$ (**46**), $[\text{Cu}(\text{4iBuBTI}(\text{CN}))(\text{OAc})]$ (**65**), $[\text{Cu}(\text{4Me5iPrBTP}(\text{Ph}))(\text{OAc})]$ (**72**), $[\text{Cu}(\text{4iBuBTP}(\text{Ph}))(\text{OAc})]$ (**71**)). Parallele Anordnungen kommen allerdings auch bei Komplexen ohne Rückgratsubstitution vor ($[\text{Cu}(\text{4EtBPI})(\text{OAc})]$ (**40**), $[\text{Cu}(\text{6MeBPI})(\text{OAc})]$ (**39**), $[\text{Cu}(\text{5EtBTI})(\text{OAc})]$ (**59**), $[\text{Cu}(\text{4Me5iPrBTI})(\text{OAc})]$ (**61**), $[\text{Cu}(\text{BTI})(\text{OAc})]$ (**56**)). Auch die größten Werte der Winkel $\angle(\text{inter})$, also stark gewinkelte Anordnungen der Moleküle, treten sowohl bei sterisch anspruchsvoller Heterocyclus- oder Rückgratsubstitution ($[\text{Cu}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$ (**62**), $[\text{Cu}(\text{4iBuBTI})(\text{OAc})]$ (**60**), $[\text{Cu}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**69**)) als auch bei geringerem sterischem Anspruch der Substitution ($[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**), $[\text{Cu}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**58**)) auf.

Zusätzlich zu den in Tabelle 3.3 aufgeführten größten intermolekularen Winkeln $\angle(\text{inter})$ können selbstverständlich noch weitere Winkel zwischen den Molekülen angegeben werden. Die bereits erwähnte in etwa der Hälfte der Kristallstrukturen beobachtete paarweise Anordnung je zweier Moleküle kann sowohl in der parallelen Anordnung (Winkel 0°) als auch in Anordnungen mit anderen Winkeln auftreten. Sie ist beispielsweise auch in der Kristallpackung von $[\text{Cu}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**58**) zu sehen, der Struktur mit dem größten intermolekularen Winkel und annähernd orthogonal zueinander stehenden Komplexen. Ein Ausschnitt aus der Kristallpackung von **58** ist in Abbildung 3.10 gezeigt.

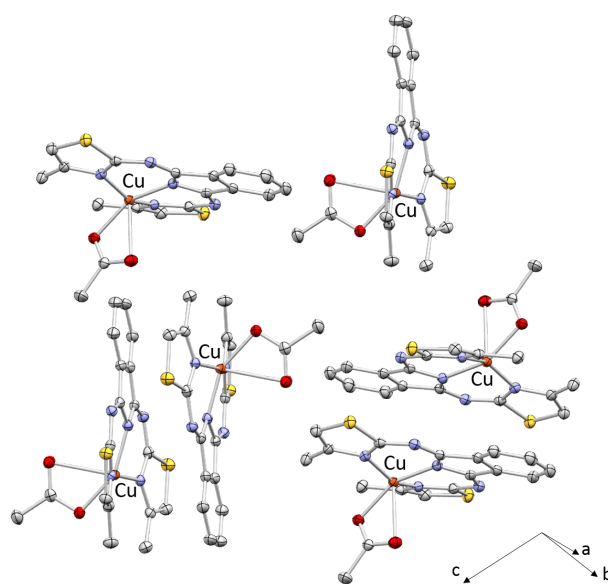


Abb. 3.10. Ausschnitt aus der Kristallpackung von $[\text{Cu}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**58**): Paarweise und annähernd orthogonale Anordnung.

Eine **Auslenkung des Kupferatoms** aus der Ligandenebene ist in jeder der hier betrachteten Molekülstrukturen vorhanden. Das Kupferatom wird jeweils zu der Seite des Acetations ausgelenkt, und der Abstand zur Ligandenebene beträgt zwischen 0.05 Å und 0.82 Å (Tab. 3.3). Hier lässt sich der sterische Einfluss der Substitution am Heterocyclus neben dem Stickstoffatom erkennen (6-Position bei BPI-Liganden, 4-Position bei BTI-Liganden, siehe Schema 0.1 auf Seite 25). Die meisten in dieser Arbeit verwendeten BTI-Komplexe (mit Thiazol-Heterocyclus) weisen sterisch anspruchsvolle Substituenten in 4-Position auf: Methyl-, Isobutyl- oder Cyclohexylgruppen. In diesen Komplexen liegt die Auslenkung des Kupferatoms aus der Rückgratebene zwischen 0.35 Å und 0.82 Å. Der BPI-Komplex $[\text{Cu}(\text{6MeBPI})(\text{OAc})]$ (**39**), der ebenfalls an der Position neben dem Stickstoffatom eine Methylgruppe trägt, reiht sich mit einer Cu-Auslenkung von 0.357 Å ein. Geringere Auslenkungen von 0.05-0.33 Å, mit einem Ausreißer von 0.529 Å in **49**, finden sich in den Komplexen ohne Substitution an dieser Position, sowohl mit Pyridin- als auch mit Thiazol-Heterocyclus. Beispiele für starke und geringe Cu-Auslenkung sind in Abbildung 3.11 gezeigt.

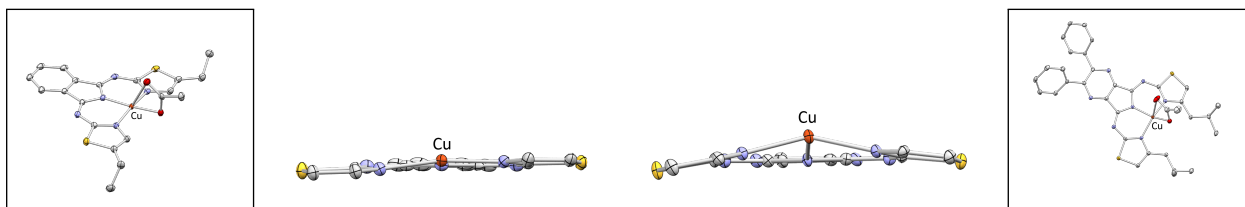


Abb. 3.11. Links: Geringe Cu-Auslenkung in $[\text{Cu}(\text{5EtBTI})(\text{OAc})]$ (**59**), da keine Substitution in 4-Position. Rechts: Starke Cu-Auslenkung in $[\text{Cu}(\text{4iBuBTP}(\text{Ph}))(\text{OAc})]$ (**71**) wegen sterisch anspruchsvoller Substitution in 4-Position. In den mittleren beiden Abbildungen sind jeweils die Substituenten und das Acetation zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Es wird deutlich, dass die Auslenkung des Kupferatoms aus der Rückgratebene hauptsächlich dem sterischen Anspruch der Substituenten in räumlicher Nähe zum Kupferzentrum geschuldet ist. Darüber hinaus beeinflusst auch das Kupferion selbst die Konformation des Liganden. Dies wird in Abbildung 3.12 illustriert: Obwohl in $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{MeEt}))(\text{OAc})]$ (**50**) und $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{MePr}))(\text{OAc})]$ (**51**) mit die kleinsten Cu-Auslenkungen unter den betrachteten Beispielen beobachtet werden, wird das Kupferatom von den drei Stickstoffatomen dort jeweils nicht streng meridional koordiniert. Ein Pyridinring nimmt eine Schräglage in Bezug auf das Rückgrat ein, so dass die Koordination sich von der ansonsten denkbaren quadratisch-planaren Umgebung hin zu einer tetraedrischen verschiebt (Bezeichnung ohne Berücksichtigung des zweiten Acetatsauerstoffatoms).

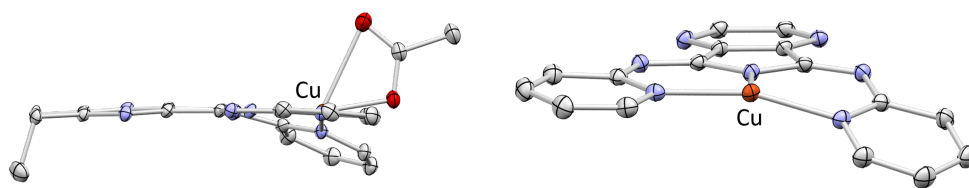


Abb. 3.12. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{MeEt}))(\text{OAc})]$ (**50**), rechts sind die Substituenten und das Acetation zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Zu sehen ist die Schräglage des einen Pyridin-Heterocyclus' in Bezug auf das Rückgrat des Liganden. Analoges gilt für $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{MePr}))(\text{OAc})]$ (**51**).

Eine ähnliche Schräglage des einen Heterocyclus' liegt auch bei $[\text{Cu}(\text{BTI})(\text{OAc})]$ (**56**) vor. Als Grund kommen einerseits Packungseffekte in Frage, die in Kristallstrukturen natürlich immer eine Rolle spielen können, aber schwer nachzuweisen und zu diskutieren sind. Andererseits sind möglicherweise eben auch die koordinativen Präferenzen des Kupfer(II)-Ions an der Verzerrung des BAI-Liganden beteiligt.

Die **Kupfer-Sauerstoff-Bindungslängen** zum näheren Sauerstoffatom des Acetations ($d(\text{Cu}-\text{O1}_{\text{OAc}})$) liegen mit 1.93 Å bis 1.98 Å unter denen zum entfernteren Sauerstoffatom ($d(\text{Cu}-\text{O2}_{\text{OAc}})$, 2.43 - 2.92 Å) und weisen eine deutlich geringere Variationsbreite auf als jene (Tab. 3.3). Es konnten keine Zusammenhänge zwischen $d(\text{Cu}-\text{O1}_{\text{OAc}})$ und der Substitution des jeweiligen BAI-Liganden festgestellt werden. Auch in Bezug auf die Cu-Auslenkung kann mit der vorhandenen Datenlage kein gesicherter Zusammenhang formuliert werden. Insbesondere müssen bei derartigen Überlegungen die fehlenden Standardabweichungen der berechneten Abstände berücksichtigt werden. Standardabweichungen von Bindungslängen in Kristallstrukturen liegen in dieser Arbeit üblicherweise in der Größenordnung von 0.002 Å.

Als ebenso müßig wird eine Diskussion der Abstände $d(\text{Cu}-\text{O2}_{\text{OAc}})$ des Kupferatoms zum entfernteren Sauerstoffatom des Acetations erachtet. Die größere Variationsbreite dieser Abstände in den verschiedenen Molekülstrukturen lässt sich mit der schwächeren Koordination dieses Sauerstoffatoms an das Kupferzentrum erklären. Daraus folgt auch die Vermutung, dass nicht-diskutierbare Packungseffekte möglicherweise einen größeren Einfluss auf $d(\text{Cu}-\text{O2}_{\text{OAc}})$ besitzen als die hier betrachteten Vergleichsgrößen.

Insgesamt werden die bis hierher betrachteten 22 Strukturen von BAI-Kupferkomplexen wegen ihrer diskutierten Ähnlichkeiten als gewöhnliche Kristallstrukturen für diese Verbindungsklasse bezeichnet. Die monomeren Kupferkomplexe treten im Kristallverband in allen Anordnungen zwischen parallel und orthogonal zueinander auf, wobei keine Abhängigkeit von der Substitution beobachtet werden konnte. Häufig, aber ebenfalls unabhängig vom Substitutionsmuster, ist eine paarweise Anordnung zweier Kupferkomplexe im Kristall. Das Kupfer(II)-Zentralion erfährt eine Auslenkung aus der Rückgratebene des Liganden um 0.05-0.82 Å, die hauptsächlich durch den sterischen Anspruch der Substitution neben dem Kupferatom verursacht wird. Bei der Betrachtung der Kupfer-Sauerstoff-Bindungslängen ist eine deutlich geringere Variationsbreite der kleineren Abstände $d(\text{Cu}-\text{O}_{1\text{OAc}})$ verglichen mit $d(\text{Cu}-\text{O}_{2\text{OAc}})$ zu erkennen. Weitere Schlussfolgerungen leiten sich davon jedoch nicht ab.

3.1.3.2 Andere Gegenionen

Neben den Acetatkomplexen konnten auch einige Komplexe mit anderen Gegenionen kristallisiert werden. Bis auf zwei Fälle handelt es sich um Kupferkomplexe des unsubstituierten BPI-Liganden **1**, dessen Acetatkomplex $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) bereits im vorhergehenden Abschnitt betrachtet wurde. Eine Übersicht über die strukturell charakterisierten Verbindungen, die Gegenstand dieses Abschnitts sind, und einige Vergleichsgrößen bietet Tabelle 3.4. Die Verbindungen kristallisieren in den Raumgruppen $P\bar{1}$ (**76**, **77**, **78b**), $P2_1/c$ (**37**, **74**, **75**, **78a**), $P2_1/n$ (**79**), $Pbca$ (**80**) und $Pmn2_1$ (**53**). Kokristallisiertes Wasser enthalten lediglich die Kristalle von **76** ($2x\text{H}_2\text{O}$), **78b** ($2x\text{H}_2\text{O}$) und **79** ($1x\text{H}_2\text{O}$), die anderen Verbindungen kristallisieren lösungsmittelfrei. Besonders hervorgehoben seien noch die beiden unterschiedlichen Strukturen des Thiocyanatkomplexes **78**, die mit a (lösungsmittelfrei) und b (kokristallisiertes Wasser) gekennzeichnet werden.

Natürlich können die in Tabelle 3.4 aufgeführten Verbindungen wegen der unterschiedlichen Gegenionen nur begrenzt untereinander und mit den Acetatkomplexen aus Tabelle 3.3 verglichen werden.

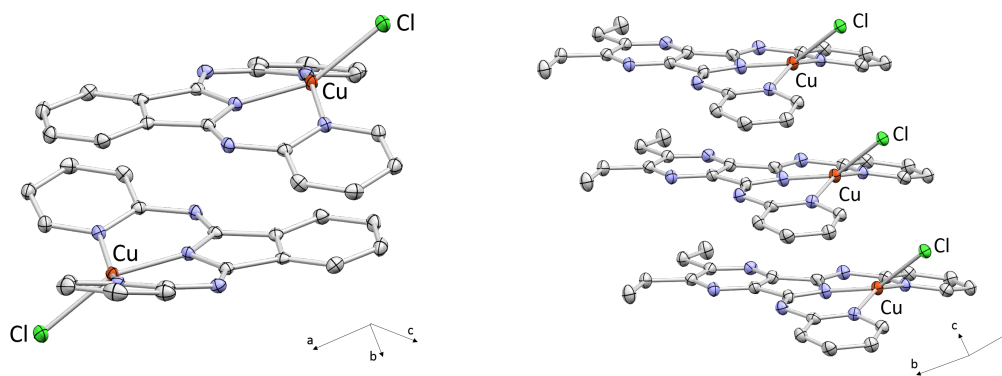
Halogene und Pseudohalogene sind als Gegenionen in fünf Strukturen enthalten. Zwischen den Strukturen der halogenhaltigen Komplexe $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Cl})]$ (**37**), $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Br})]$ (**74**) und $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Cl})]$ (**53**) bestehen augenscheinliche Ähnlichkeiten. Alle drei weisen eine ähnliche Lage der Moleküle zueinander auf (siehe $\angle(\text{inter})$), das Kupferatom ist ähnlich weit aus der Rückgratebene ausgelenkt und die Cu-Cl-Bindungslängen der Chlorkomplexe **37** und **53** sind quasi identisch.

Tab. 3.4. Kristallstrukturdaten zu den in dieser Arbeit per Röntgenstrukturanalyse charakterisierten BAI-Kupfer-komplexen mit verschiedenen Gegenionen.

Komplex	Gegenion X	$\angle(\text{inter}) / ^\circ$	d(inter)	Auslenkung Cu / Å	d(Cu-X) / Å
37	Cl ⁻	43.81		0.336	2.2432(6)
53	Cl ⁻	46.92		0.343	2.241(2)
74	Br ⁻	46.56		0.344	2.3784(5)
75	N ₃ ⁻	44.07		0.382	1.991(2)
78a	SCN ⁻	1.92		0.282	1.939(2)
78b^a	SCN ⁻	0	3.377	0.041	1.996(2), 2.2971(7)
76^a	Isonicotinat	0	3.622	0.090	2.032(2), 2.597
77	NO ₃ ⁻	0	3.175	0.226	1.996(2), 2.552
79^a	Formiat	45.31		0.284	1.977(2), 2.935
80	5-Hydroxybutyrat	73.19		0.242	1.957(2), 2.600

^aZusätzliches Wassermolekül an Cu. $\angle(\text{inter})$ bezieht sich auf den jeweils größten intermolekularen Winkel unter 90°; im Fall paralleler Moleküle wird der intermolekulare Abstand d(inter) angegeben. **Grün:** Niedrigste Werte, **Rot:** Höchste Werte. Für Details zu den Berechnungen siehe S. 61.

Darüber hinaus gleichen sich auch die Zellparameter der Strukturen der beiden BPI-Komplexe **37** und **74**. Ein Unterschied besteht in der Ausrichtung der Moleküle zueinander: Während **37** und **74** in der Kristallpackung gegenläufig ausgerichtete Paare bilden (vgl. S. 61), kristallisiert **53** in schrägen Stapeln, in denen alle Komplexe gleich ausgerichtet sind (siehe Abb. 3.13 rechts). Die Ethylsubstitution am Rückgrat von **53** macht hier vermutlich den Unterschied; eventuelle weitere Wechselwirkungen zwischen den Molekülen konnten nicht identifiziert werden.

**Abb. 3.13.** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen. Links: Komplex-Paar in der Struktur von **37**. Rechts: Schräge Stapel von **53**.

Azid (N_3^-) tritt als Pseudohalogenid auf, indem es im BPI-Kupferkomplex (**75**) ähnlich kristallisiert wie der verwandte Chlorkomplex **37**. Die Zellparameter liegen relativ nah an denen der Halogenkomplexe **37** und **74**, die Azidkomplexe lagern sich wie jene zu Paaren zusammen und auch der Winkel zwischen den Molekülen ist gleich groß. Wie auf Grund der geringeren Größe und höheren Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Chlor oder Brom zu erwarten ist, ist die Bindungslänge $d(\text{Cu-N})$ zum Azid in **75** kleiner als die entsprechenden Bindungslängen $d(\text{Cu-Cl})$ in **37** und $d(\text{Cu-Br})$ in **74**. Die etwas stärkere Auslenkung des Kupferatoms aus der Rückgratebene in der Molekülstruktur von **75** gegenüber den entsprechenden von **37** und **74** kann ebenfalls in der stärkeren Elektronegativität des Azids begründet liegen, wodurch die Cu-N_3 -Bindung gestärkt wird. Das Azidion nimmt eine gekippte Position in Bezug auf das Ligandenrückgrat ein: Zwischen einer Ebene, die durch das Azidion und das Kupferzentrum gelegt wird (N_3Cu), und der Rückgratebene kann ein Winkel von 41.2° bestimmt werden, womit das Azidion um 48.8° aus der senkrechten Position verdreht ist.

Bei Thiocyanat (SCN^-) handelt es sich zwar auch um ein Pseudohalogenid, doch hier zeigt es in den beiden Kristallstrukturen im BAI-Kupferkomplex (**78a** und **78b**) wesentliche Unterschiede zu den bisher betrachteten Halogenkomplexen und dem Azidkomplex. In der Kristallpackung von **78a** liegen die Komplexe um etwa 120° verdreht übereinander, so dass jeweils das Rückgrat des einen Komplexes über einem der beiden Heterocyclen des anderen Komplexes zu liegen kommt. Dagegen liegen die Komplexe in der Struktur **78b** mit den Rückgraten übereinander und um 180° zueinander verdreht, aber ohne Paarbildung. In beiden Strukturen, **78a** und **78b**, wird ein viel kleinerer intermolekularer Winkel gemessen als in den bisher betrachteten. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

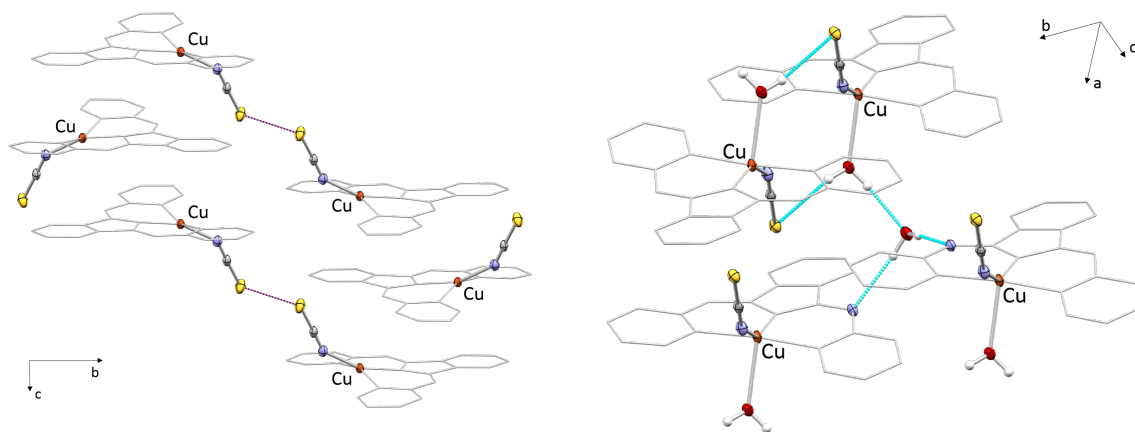


Abb. 3.14. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen. Links: Mögliche Schwefel-Schwefel-Kontakte in **78a**. Rechts: Wasserstoffbrückenbindungen (türkis) in **78b**. Die Liganden sind zur besseren Übersichtlichkeit in der *wireframe*-Darstellung abgebildet.

Das Thiocyanation koordiniert erwartungsgemäß über das Stickstoffatom an das Kupferzentrum. Das andere Ende mit dem Schwefelatom ist somit frei; allerdings befindet es sich in der Kristallpackung von **78a** in der Nachbarschaft des Schwefelatoms eines weiteren Komplexes. Bei einem Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen von 3.44 Å kann sicher nicht von einer Bindung gesprochen werden. Nicht auszuschließen ist hingegen eine schwache Wechselwirkung, möglicherweise auf *van der Waals*-Basis, zwischen den vergleichsweise weichen Schwefelatomen. Einen weiteren Hinweis hierfür kann der Winkel zwischen einer Ebene, die durch das Thiocyanation und das Kupferzentrum gelegt wird (CNSCu), und der Rückgratebene des Liganden liefern. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit des Thiocyanations zum Azidion könnte ein ähnlicher Winkel erwartet werden, er ist jedoch in der Molekülstruktur des Thiocyanatkomplexes mit 61.8° (d. h. 28.2° von einer senkrechten Stellung entfernt) viel größer als in der Molekülstruktur des Azidkomplexes.

In der Kristallstruktur **78b** sind zusätzlich zwei Moleküle Wasser enthalten, von denen eines an das Kupferion koordiniert. Beide Wassermoleküle gehen Wasserstoffbrückenbindungen ein: das erste, am Kupferion koordinierende, zum Schwefelatom des Thiocyanats eines benachbarten Komplexes und zum zweiten Wassermolekül, und das zweite verbindet mit Wasserstoffbrücken zwei Iminostickstoffatome benachbarter Komplexe. Die Wasserstoffbrücken sind wahrscheinlich für die andere Anordnung der Komplexe verglichen mit der in **78a** verantwortlich. Der Winkel zwischen der CNSCu-Ebene (s. o.) und der Rückgratebene des Liganden beträgt in **78b** 75.84°, also 14.16° Abweichung von der senkrechten Stellung. Dies ist nochmal deutlich senkrechter als im Azidkomplex **75** und wahrscheinlich ebenfalls den Wasserstoffbrückenbindungen geschuldet.

Sauerstoffhaltige Gegenionen, die in dieser Arbeit verwendet wurden und zu einkristallinen BAI-Kupferkomplexen führten, sind außer dem bereits besprochenen Acetat (Seite 60ff., Tab. 3.3) Isonicotinat (**76**), Nitrat (**77**), Formiat (**79**) und 5-Hydroxybutyrat (**80**) (Tab. 3.4) sowie Carbonat (**81**, **82**) (Tab. 3.5). Die aus den Molekülstrukturen der jeweiligen BAI-Kupferkomplexe ermittelten Vergleichsgrößen liegen im Bereich der aus den Molekülstrukturen der Acetatkomplexe erhaltenen Werte. Eine besonders niedrige Auslenkung des Kupferatoms aus der Rückgratebene und gleichzeitig lange Kupfer-Sauerstoff-Bindungen zeigt der Isonicotinat-Komplex **76**. Das Kupferzentrum ist in diesem Fall durch ein zusätzlich gebundenes Wassermolekül sechsfach koordiniert. Eine zusätzliche Koordination von Wasser wird auch in den Molekülstrukturen von **43** (vgl. Tab. 3.3) und **79** beobachtet. Die Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{O}_{3\text{H}_2\text{O}})$ zwischen Kupfer und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls liegen mit 2.512 Å (**43**), 2.271 Å (**76**) und 2.354 Å (**79**) in allen drei Fällen zwischen $d(\text{Cu}-\text{O}1)$ und $d(\text{Cu}-\text{O}2)$, also den jeweiligen Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen der Gegenionen. Die Cu-Auslenkung ist nur im Fall des Isonicotinat-Komplexes **76** auffallend gering (0.09 Å), im Acetatkomplex **43** beträgt sie 0.179 Å und im Formiatkomplex **79** 0.284 Å. Ein möglicher Einfluss der Sechsfachkoordination konkurriert hierbei vermutlich mit elektronischen Faktoren oder Packungseffekten.

Ansonsten fallen noch die relativ langen Cu-O-Bindungen in $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{NO}_3)]$ (**77**) auf. Wegen der höheren Elektronegativitäten verglichen mit Acetat wären hier eher kürzere Bindungen zu erwarten gewesen. Es kann spekuliert werden, dass im Nitrat-Anion die negative Ladung stärker delokalisiert vorliegt als im Acetat-Anion, so dass eine schwächere Cu-O-Bindung resultiert.

3.1.3.3 Ungewöhnliche Kristallstrukturen von BAI-Kupferkomplexen

In diesem Kapitel wurden bisher Kristallstrukturen von BAI-Kupferkomplexen mit Acetat sowie einigen anderen Gegenionen diskutiert, die einander in mehreren Aspekten gleichen: Die Komplexe liegen in den Einkristallen monomer und in einer 1:1-Stöchiometrie (Ligand:Metall) vor, das jeweilige Anion koordiniert am Kupferzentrum und die Kristalle enthalten außer dem Komplex und gegebenenfalls Lösungsmittelmolekülen keine weiteren Substanzen. In diesem Abschnitt sollen nun einige Kristallstrukturen von BAI-Kupferkomplexen vorgestellt werden, die in einem oder mehreren Aspekten von den bisher präsentierten abweichen. In Tabelle 3.5 wird eine Übersicht über die hier behandelten Komplexe inklusive ihres jeweiligen Alleinstellungsmerkmals sowie einiger Vergleichsgrößen gegeben.

Tab. 3.5. Kristallstrukturdaten zu in dieser Arbeit per Röntgenstrukturanalyse charakterisierten ungewöhnlichen BAI-Kupferkomplexen mit verschiedenen Gegenionen.

Komplex	Gegenion X	Besonderheit	Raumgruppe	Auslenkung Cu / Å	d(Cu-X) / Å
81	CO_3^{2-}	Dimer	$P\bar{1}$	0.654, 0.854	1.924, 1.971, 2.443, 2.597
82	CO_3^{2-}	Dimer	$P\bar{1}$	0.085, 0.364	1.926, 1.957, 2.533, 2.585
57	OAc^-	Dimer	$Pna2_1$	0.097, 0.234	siehe Abb. 3.16
83	$(\text{C}_6\text{F}_4\text{SO})_2^{2-}$	Dimer	$P2_1/c$	0.021, 0.338	1.909, 1.932
84	BPI^-	2:1	$P3_221$	0	1.966, 2.234, 2.244
85	BTI^-	2:1	$P2_1/n$	0.101, 0.416	1.982 - 2.434

Alle Größen wurden mit dem Programm *Mercury* berechnet, das keine Standardabweichungen liefert. Für Details zu den Berechnungen siehe S. 61.

$[(\text{Cu}(\text{4MeBTI}))_2(\text{CO}_3)]$ (**81**) und $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et})))_2(\text{CO}_3)]$ (**82**) enthalten Carbonat als Gegenion. Carbonat (CO_3^{2-}) ähnelt Acetat und Nitrat strukturell, ist dabei aber zweifach anionisch im Gegensatz zum einfach negativ geladenen Acetat und Nitrat. Daher kommen zum Ladungsausgleich in den Carbonatkomplexen zwei monokationische Kupferkomplexfragmente auf ein Carbonation und dimeren Strukturen resultieren. Die Kupfer(II)ionen sind fünffach koordiniert mit einer langen und einer kurzen Cu-O-Bindung; ein Kupferatom wird in der Struktur von **82** durch ein Methanolmolekül koordinativ abgesättigt, ist also sechsfach koordiniert. Durch eine Wasserstoffbrückenbindung dieses Methanolmoleküls zum Pyrazinstickstoffatom eines benachbarten Komplexes lagern sich die Dimere in der Kristallpackung von **82** paarweise zusammen. Die Kristallpackung von **81** wird von keinen derartigen Kräften geprägt, kokristallisiertes Wasser liegt in Lücken in der Packung und bildet keine strukturformenden Wasserstoffbrücken aus.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Strukturen von **81** und **82** besteht in den Cu-Auslenkungen. Die starken Auslenkungen in **81** können mit den Methylgruppen in 4-Position der Thiazolgruppen erklärt werden; ähnlich starke Auslenkungen werden auch bei den Acetatkomplexen mit entsprechender Substitution beobachtet (z. B. **58**, Tab. 3.3). In der Struktur von **82** zeigt das sechsfach koordinierte Kupferatom eine deutlich geringere Auslenkung aus der Rückgratebene als das fünffach koordinierte. Auch dies steht im Einklang mit den Beobachtungen an Acetatkomplexen (**43** und **54**, Tab. 3.3). Die Cu-O-Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen des Carbonations sind im Vergleich mit den Cu-O-Bindungslängen der Komplexe mit ähnlichen sauerstoffhaltigen Gegenionen deutlich kürzer (vgl. mit **76**, **77**, **79**, **80**, Tab. 3.4) und auch deutlich kürzer als alle Cu-O-Bindungslängen in den Acetatkomplexen (vgl. Tab. 3.3). Der Grund hierfür ist in der höheren Ladung des Carbonations gegenüber den monoanionischen sauerstoffhaltigen Gegenionen zu sehen.

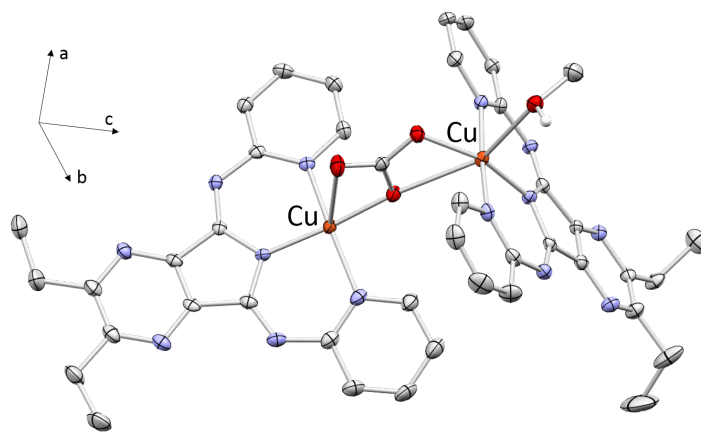


Abb. 3.15. Molekülstruktur von $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et})))_2(\text{CO}_3)]$ (**82**).

[Cu(5MeBTI)(OAc)] (**57**) kristallisiert im Gegensatz zu den anderen Acetatkomplexen (vgl. Tab. 3.3) trotz identischer Reaktions- und Kristallisationsbedingungen als Dimer. Eines der beiden Acetat- ionen koordiniert dabei an nur ein Kupferzentrum, das andere teilt ein Sauerstoffatom zwischen den beiden Kupferzentren (Abb. 3.16). Auf diese Art weist jedes Kupferatom eine kurze und eine lange Cu-O_{OAc}-Bindung auf, deren Bindungslängen im Bereich der Cu-O_{OAc}-Bindungslängen der übrigen Acetatkomplexe liegen. Ein Kupferatom ist fünffach koordiniert, das andere sechsfach; die Cu-O-Bindungslänge zum verbrückenden Acetatsauerstoffatom entspricht in etwa den Bindungslängen zum zusätzlich koordinierten Wassermolekül in **43**, **76** und **79**.

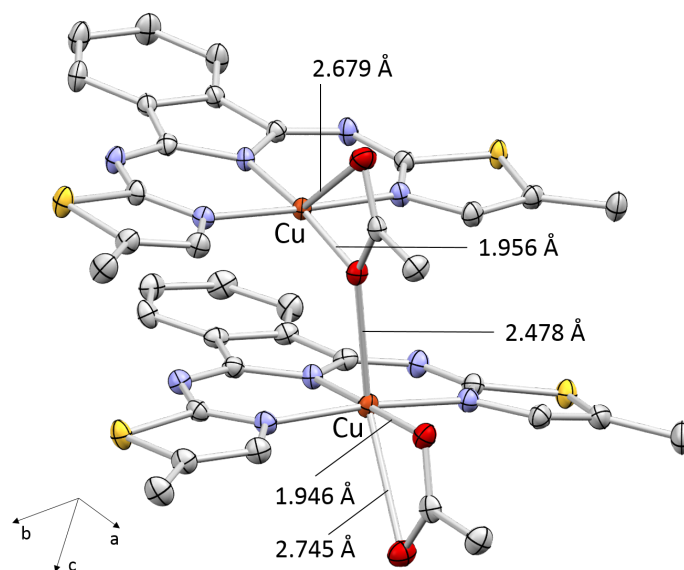


Abb. 3.16. Molekülstruktur von [Cu(5MeBTI)(OAc)] (**57**) mit ausgewählten Bindungslängen.

Das **Dimer 83** stellt eine unerwartete Kuriosität unter den strukturell charakterisierten Kupferkomplexen dar. Die Verbindung entstand während der Kristallisation aus den Versuchen zur Koordination von Thiophenolaten an BAI-Kupferkomplexe (siehe Abschn. 3.1.1.2, S. 54). Vermutlich unter Einfluss von Luftsauerstoff, eventuell unter Kupferkatalyse, ist eine Substitution von Fluorid gegen Hydroxid im eingesetzten Pentafluorthiophenolat zu beobachten. Außerdem dimerisiert die Verbindung oxidativ über die Schwefelatome, so dass ein Disulfid mit zwei Hydroxylgruppen entsteht, das im Kupferkomplex als Dianion zwei [Cu(BPI)]⁺-Fragmente miteinander verbindet. Die Cu-O-Bindungen sind hier etwas kürzer als die in den Acetatkomplexen. Zusätzlich kann bei Cu-S-Abständen von 2.87 und 2.91 Å wohl ebenfalls von einer schwach bindenden Wechselwirkung gesprochen werden, die sich allerdings eventuell aus der Konnektivität des Disulfid-Dianions zwangsweise ergibt. Die S-S-Bindungslänge beträgt 2.0782(8) Å.

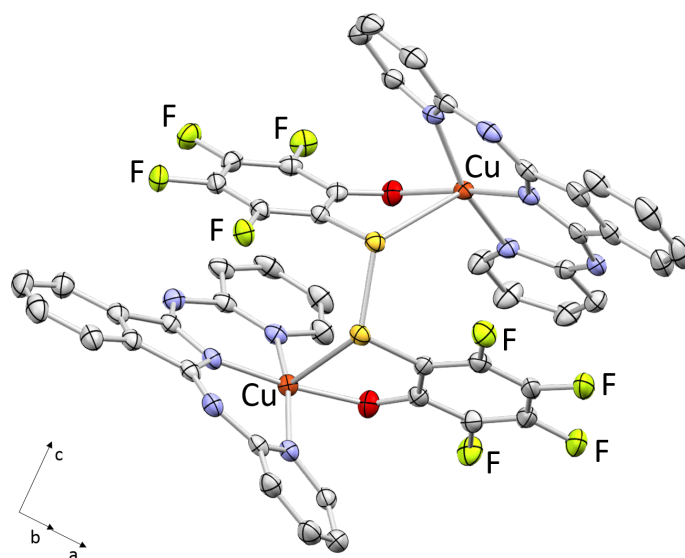


Abb. 3.17. Molekülstruktur des zweikernigen Komplexes **83**.

In **2:1-Stöchiometrie** (Ligand:Metall) konnten zwei Kupferkomplexe erhalten werden. Einer davon ist $[\text{Cu}(\text{BPI})_2] \cdot \text{DCM}$ (**84**), der in dreizähliger Symmetrie mit einem Äquivalent Dichlormethan kristallisiert. Dabei koordiniert das Dichlormethanmolekül über seine Wasserstoffatome an zwei Iminostickstoffatome benachbarter BPI-Komplexe, so dass sich in der Kristallpackung Schrauben aus über Wasserstoffbrücken verbundenen Komplexen entlang der dreizähligen Achse ergeben (Abb. 3.18, 3.19). Eine Reihe sehr ähnlicher Strukturen mit Eisen(II) als Zentralion wurde bereits von *Scheja* beschrieben.^[87] Die dort gefundenen Zellparameter stimmen mit denen von **84** gut überein, und auch *Scheja* beobachtete die dreizählige Schraube aus über Dichlormethan verbrückten BPI-2:1-Komplexen (Tab. 3.6).

Tab. 3.6. Vergleich von [Cu(BPI)₂]-DCM mit [Fe(BPI)₂]-DCM^[87] und von [Cu(5MeBTI)₂] mit [Fe(5MeBTI)₂]-DCM^[87].

	[Cu(BPI) ₂]-DCM (84)	[Fe(BPI) ₂]-DCM ^[87]	[Cu(5MeBTI) ₂] (85)	[Fe(5MeBTI) ₂]-DCM ^[87]
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₂ 21	<i>P</i> 3 ₁ 21 / <i>P</i> 3 ₂ 21	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>
Zelle	<i>a</i> = <i>b</i> = 10.3373(3) Å <i>c</i> = 26.0177(8) Å <i>α</i> = <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 120° <i>V</i> = 2407.7(2) Å ³	<i>a</i> = <i>b</i> = 10.316(2) Å <i>c</i> = 25.645(5) Å <i>α</i> = <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 120° <i>V</i> = 2363.6(7) Å ³	<i>a</i> = 18.0677(6) Å <i>b</i> = 10.3397(2) Å <i>c</i> = 18.7973(6) Å <i>α</i> = <i>γ</i> = 90° <i>β</i> = 115.705(4)° <i>V</i> = 3164.1(2) Å ³	<i>a</i> = <i>b</i> = 12.019(5) Å <i>c</i> = 23.562(5) Å <i>α</i> = <i>β</i> = <i>γ</i> = 90° <i>V</i> = 3404(2) Å ³
d(M-N _{hc})	2.234(2) Å, 2.245(2) Å	2.091(2) Å, 2.102(2) Å	2.080(2) Å, 2.092(2) Å, 2.240(2) Å, 2.434(2) Å	1.984(3) Å
d(M-N _{ii})	1.966(2) Å	1.997(1) Å	1.982(2) Å, 2.011(2) Å	1.954(4) Å
∠N _{ii} -M-N _{ii}	179.21(8)°	179.6(1)°	178.42(5)°	180.0°
∠N _{hc} -M-N _{hc}	171.67(5)°	172.6(1)°	169.39(5)°, 174.57(5)°	179.6(1)°
∠(hc-hc)	37.08°	38.50(6)°	16.19°, 52.65°	
∠(ii-ii)	64.46°	89.15(3)°	71.71°	

hc = Heterocyclus, ii = Isoindolin (Rückgrat).

Im Vergleich der Cu-N-Bindungslängen des Kupfer- und des Eisen-2:1-Komplexes fällt im Eisenderivat ein geringerer Unterschied zwischen den Bindungslängen d(M-N_{hc}) zu den Pyridinstickstoffatomen und d(M-N_{ii}) zum Isoindolinstickstoffatom auf. Während alle Bindungslängen im Eisenkomplex etwa 2 Å betragen, erscheinen die Bindungen zu den Pyridinstickstoffatomen im Kupferkomplex um etwa 0.3 Å verlängert gegenüber denen zu den Isoindolinstickstoffatomen N_{ii}. Sie sind außerdem länger als die entsprechenden im Eisenkomplex, die Bindung zu N_{ii} hingegen etwas kürzer. Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms kann im Falle des Eisenkomplexes als annähernd ideal oktaedrisch beschrieben werden, im Falle des Kupferkomplexes liegt eine Stauchung des Oktaeders entlang der N_{ii}-Cu-N_{ii}-Achse vor. Der Grund hierfür wird in der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration von Eisen(II) (d⁶) und Kupfer(II) (d⁹) und sich daraus ableitenden unterschiedlichen Koordinationspräferenzen vermutet. Das Eisen(II)ion wird zumindest im *low spin*-Zustand durch eine ideal oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung am besten stabilisiert (tatsächlich liegt allerdings ein Gemisch zwischen *high spin* und *low spin* vor^[87]). Das Kupfer(II)ion besitzt hingegen vier volle und ein nur einfach besetztes d-Orbital. Eine Stauchung entlang einer Richtung, die das einfach besetzte Orbital betrifft, könnte durch dessen energetische Anhebung und die damit einhergehende Absenkung der übrigen d-Orbitale zum Gewinn von Ligandenfeldenergie, also zur Stabilisierung der Verbindung führen (Jahn-Teller-Effekt).

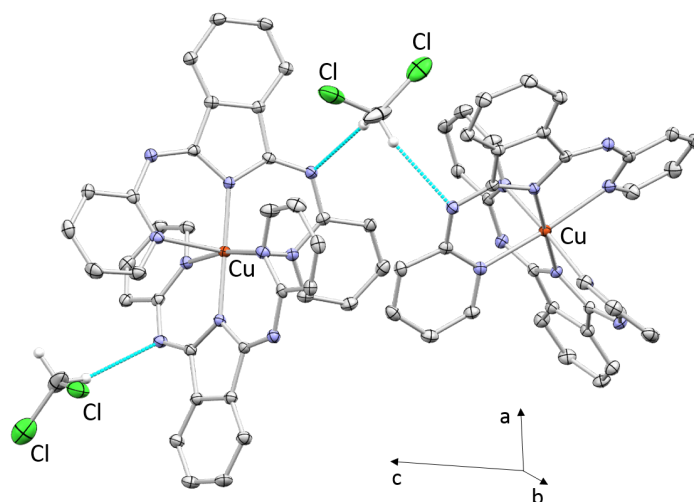


Abb. 3.18. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPI})_2] \cdot \text{DCM}$ (**84**).

Die Position des Metallions in Bezug auf die Liganden wird durch die Winkel $\angle \text{N}_{ii}\text{-M-N}_{ii}$ und $\angle \text{N}_{hc}\text{-M-N}_{hc}$ beschrieben. Die Winkel gleichen sich in den beiden betrachteten 2:1-Komplexen: Das jeweilige Metallion liegt relativ exakt zwischen den Isoindolinstickstoffatomen N_{ii} des BPI-Rückgrats und um etwa 8° außerhalb der Linie zwischen den Pyridinstickstoffatomen N_{hc} . Offenbar ist die M-N_{ii} -Bindung stärker als die M-N_{hc} -Bindung, vermutlich wegen der negativen Ladung des deprotonierten Isoindolinstickstoffatoms, was in kleineren Bindungslängen und der axialen Ausrichtung des Metallions resultiert. Weiterhin nehmen die Heterocyclen in beiden Komplexen einen ähnlichen Winkel von etwas unter 40° zueinander ein.

Einen deutlichen Unterschied zwischen dem Kupfer- und dem Eisenderivat spiegeln die Winkel der beiden Rückgratebenen zueinander wider. Dass die Rückgratebenen in **84** nicht orthogonal zueinander stehen, ist auch in Abbildung 3.19 (rechts) gut zu erkennen. Die verkippte Lage der Rückgratebenen zueinander ist ebenso wie die Torsion der Pyridinreste als eine Adaption des Ligandensystems an das Kupfer(II)ion zur Einstellung optimaler Cu-N -Bindungslängen zu interpretieren - Packungseffekte können durch die Vergleichbarkeit mit der Struktur des $[\text{Fe}(\text{BPI})_2] \cdot \text{DCM}$ hier ausgeschlossen werden. Durch die Schräglage der Ligandenrückgrate in Kombination mit der Torsion der Pyridinreste wird die beschriebene gestaucht oktaedrische Koordinationsumgebung für das Kupfer(II)ion erreicht. Der BTI-Kupferkomplex **85** kristallisiert ohne Lösungsmiteileinschluss als $[\text{Cu}(\text{5MeBTI})_2]$, weshalb nur eine begrenzte Vergleichbarkeit mit der ebenfalls von *Scheja* veröffentlichten Kristallstruktur des entsprechenden Eisen(II)-Derivates^[87] $[\text{Fe}(\text{5MeBTI})_2] \cdot \text{DCM}$ gegeben ist, das mit einem Äquivalent Dichlormethan kristallisiert. Die Vergleichsgrößen sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

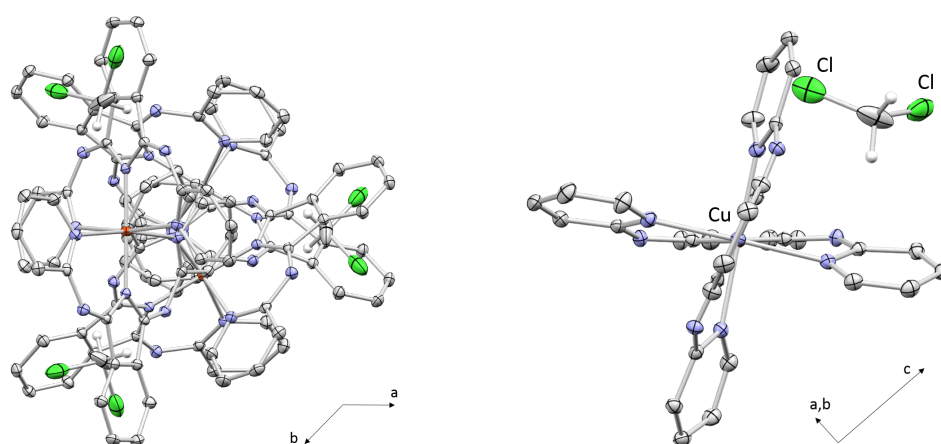


Abb. 3.19. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **84**. Links: Blick entlang der dreizähligen Achse, rechts: Illustration der Torsion der Pyridinringe.

Bei der von *Scheja* beschriebenen Verbindung handelt es sich in diesem Fall um einen reinen *low spin*-Fe(II)-Komplex,^[87] der in einer ideal oktaedrischen Koordinationsumgebung optimal stabilisiert wird. Dies spiegelt sich in den beinahe identischen Fe-N-Bindungslängen und der Position des Eisenatoms auf allen N-N-Achsen wider (vgl. Winkel $\angle N_{ii}-M-N_{ii}$ und $\angle N_{hc}-M-N_{hc}$). Das in dieser Arbeit synthetisierte Kupferderivat **85** zeigt im Gegensatz dazu drei unterschiedliche Cu-N-Bindungslängen: Wie bereits im BPI-Komplex **84** beobachtet, sind die Bindungen zu den Isoindolinstickstoffatomen N_{ii} die kürzesten, und wie zuvor sind sie dennoch etwas länger als die entsprechenden im Eisenderivat. Etwa 0.1 Å länger sind die Cu- N_{hc} -Bindungen zu zwei einander gegenüberliegenden Thiazolstickstoffatomen, und nochmal deutlich verlängert sind die Cu- N_{hc} -Bindungen zu den anderen beiden einander gegenüberliegenden Thiazolstickstoffatomen.

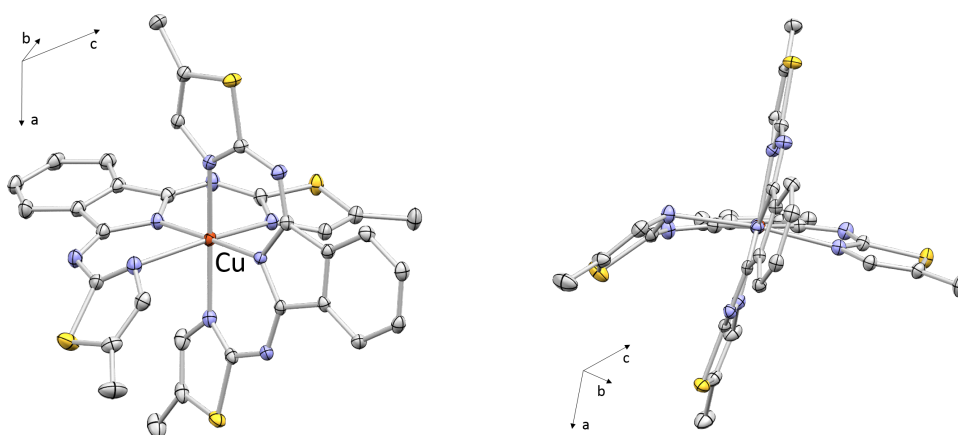


Abb. 3.20. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[Cu(5MeBTI)_2]$ (**85**).

Insgesamt kann die Koordinationsgeometrie nur als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden, ohne dass eine eindeutige Tendenz zur Stauchung oder Streckung einer Achse festzustellen wäre. Das Kupfer(II)ion kommt, wie in **84**, auf der N_{ii} -Cu- N_{ii} -Achse zu liegen und weicht von den N_{hc} -Cu- N_{hc} -Achsen deutlich ab. Das auffälligste Merkmal der Struktur des $[Cu(5MeBTI)_2]$ ist die extreme Schräglage eines einzelnen Thiazolrings, wie in Abbildung 3.20 zu sehen ist. Die Cu-N-Bindung zu diesem Thiazolring ist die längste in diesem Komplex, die zum gegenüberliegenden Thiazolstickstoffatom die zweitlängste. Die Rückgratebenen sind mit etwas über 70° dagegen etwas weniger aus der Orthogonalen ausgelenkt als beim BPI-Komplex **84**. Auch bei diesen Verzerrungen handelt es sich vermutlich um Adaptionen des Liganden, um eine energetisch möglichst günstige Koordinationsumgebung für das Kupfer(II)ion zu schaffen.

3.2 Andere Komplexe

Die in Kapitel 3.1 beschriebenen Kupferkomplexe bilden den Hauptteil der in dieser Arbeit untersuchten BAI-Metallkomplexe. Neben den Kupferkomplexen wurden zu explorativen Zwecken noch einige Nickel(II)- und Indium(III)-Komplexe hergestellt. Aus verschiedenen Gründen, die im jeweiligen Abschnitt genauer beleuchtet werden, eignen sich die anderen Metallkomplexe nicht so gut zum Aufbau von Koordinationspolymeren wie die Kupferkomplexe. Daher blieb es bei einem geringen Umfang der Forschungsbemühungen in dieser Richtung.

3.2.1 Nickel(II)-Komplexe

Die Umsetzung von BAI-Liganden mit Nickel(II)acetat Tetrahydrat in Dichlormethan, Methanol oder Acetonitril bei Raumtemperatur ergibt Nickel(II)-Komplexe. Die Metallierung erfolgt ebenso problemlos wie die mit Kupferacetat, allerdings resultieren teilweise Produkte nicht-einheitlicher Zusammensetzung. Wie röntgenstrukturanalytische Untersuchungen von BAI-Nickelkomplexen zeigen, bevorzugt das Nickel(II)-Ion im Unterschied zu Kupfer(II) eine sechsfache Koordination. Daher treten häufig, insbesondere bei fehlendem sterischen Anspruch des Liganden in der Nähe des Nickelzentrums, 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) auf, in denen das Nickelatom von zwei orthogonal zueinander stehenden BAI-Liganden oktaedrisch komplexiert wird. Dennoch bilden sich parallel ebenfalls 1:1-Komplexe, die vermutlich in einem Gleichgewicht mit den 2:1-Komplexen vorliegen und sich ineinander umwandeln können. Dieser Sachverhalt erschwert die Identifikation und Charakterisierung von BAI-Nickelkomplexen. Abhilfe schafft lediglich die Verwendung von Liganden mit sterischem Anspruch in 6- (BPI-Liganden) bzw. 4-Position (BTI-Liganden), durch die die Koordination von mehr als einem BAI-Liganden an das Nickelion unterbunden wird.

3.2.1.1 UV/Vis-Spektroskopie

In den UV/Vis-Spektren von BAI-Nickelkomplexen ist ein Einfluss des Substitutionsmusters des Liganden analog zu dem bei BAI-Kupferkomplexen beobachteten zu erkennen (vgl. Abschn. 3.1.1 auf S. 50). Abbildung 3.21 stellt die UV/Vis-Spektren ausgewählter BTI-Nickelkomplexe nebeneinander dar.

Die in den UV/Vis-Spektren der BAI-Kupferkomplexe beobachteten Zusammenhänge sind auch hier gültig (vgl. S. 52). Eine Alkylsubstitution an zwei Positionen der Thiazolreste (**87**, **88**) führt zu einer stärker bathochromen Verschiebung des Spektrums als eine einfache Alkylsubstitution (**86**). Cyanogruppen am Rückgrat (**89**) verschieben das gesamte Spektrum in den längerwelligen Bereich, und mit pyrrolopyrazinbasiertem Rückgrat (**88**) sind die beiden Hälften des Spektrums weiter voneinander entfernt als mit isoindolinbasiertem Rückgrat.

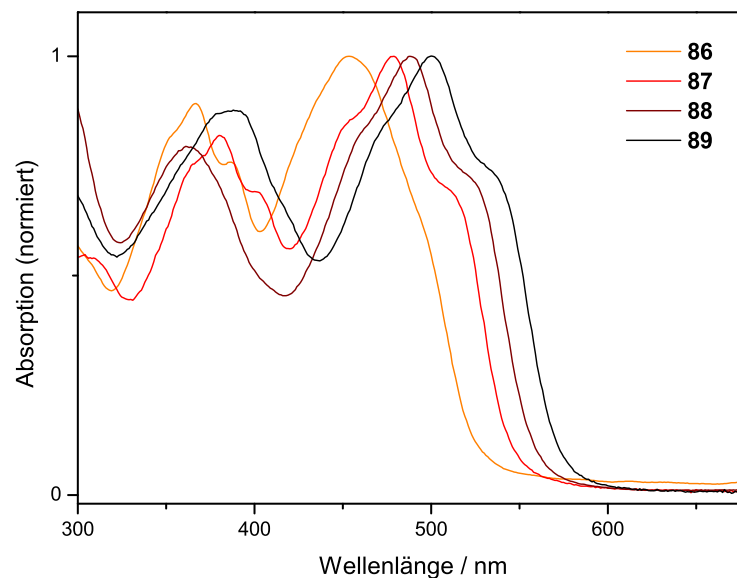


Abb. 3.21. UV/Vis-Spektren von $[\text{Ni}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**86**), $[\text{Ni}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$ (**87**), $[\text{Ni}(\text{4Me5iPrBTP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**88**) und $[\text{Ni}(\text{4MeBTI}(\text{CN}))(\text{OAc})]$ (**89**), alle in Dichlormethan aufgenommen und auf das jeweilige Hauptabsorptionsmaximum normiert.

Darüber hinaus wird in den UV/Vis-Spektren das unterschiedliche Koordinationsverhalten von Nickel(II) im Vergleich mit Kupfer(II) deutlich. Wie in Abbildung 3.22 zu sehen ist, hängt das Spektrum vom verwendeten Lösungsmittel ab. In Methanol und Aceton ist eine viel ausgeprägtere Bandenstruktur zu erkennen als in Dichlormethan, und außerdem kommt es zu einer leichten Verschiebung der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Dies ist durch die unterschiedlichen Koordinationstendenzen der Lösungsmittel zu erklären. Methanol und Aceton scheinen in Lösung ausreichend stabil an das Nickelatom zu koordinieren, dass eine einheitliche, vermutlich sechsfach koordinierte Spezies entsteht, die scharfe Absorptionsmaxima zeigt. Eventuell führt eine etwas schwächere Koordination von Aceton gegenüber Methanol zu den im Vergleich etwas verbreiterten Banden. Dichlormethan ist als nicht-koordinierendes Lösungsmittel bekannt, bindet also, wenn überhaupt, nur sehr schwach an das Nickelatom. Eher wäre eine Koordination von im Lösungsmittel enthaltenem Wasser denkbar. Dadurch laufen während der UV/Vis-Messung Austauschprozesse ab, die zu den beobachteten breiten Absorptionsbanden führen. Außer **86**, dessen Spektren in Abbildung 3.22 dargestellt sind, zeigen auch **88** und **90** dieses Verhalten. Die Spektren von $[\text{Ni}(\text{5MeBTI})(\text{OAc})]$ (**91**) hingegen, das per Röntgenstrukturanalyse als 2:1-Komplex identifiziert wurde, sowie die ebenfalls untersuchten Kupferkomplexe **45**, **57**, **58** und **70** ändern sich kaum bei Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel. Dort findet also keine Koordination von Methanol- oder Acetonmolekülen statt.

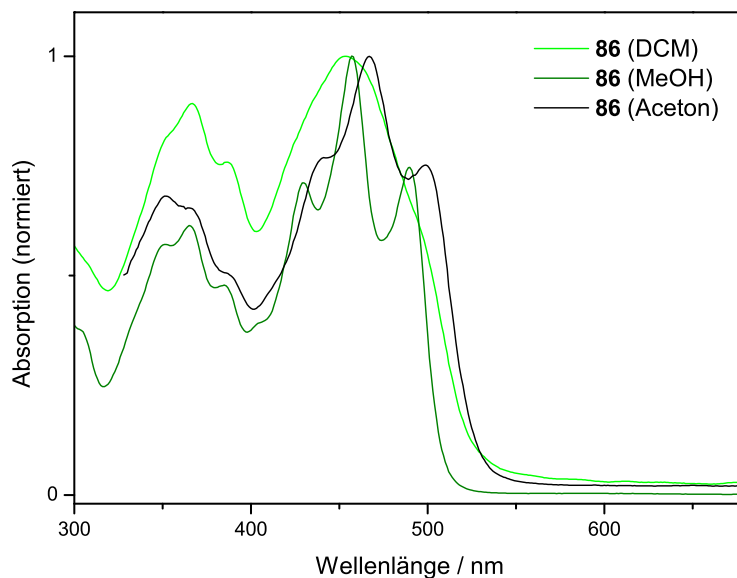


Abb. 3.22. UV/Vis-Spektren von $[\text{Ni}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**86**) in Dichlormethan, Methanol und Acetonitril, normiert auf das jeweilige Hauptabsorptionsmaximum.

3.2.1.2 Versuche zur Koordination von Thiophenolaten an BAI-Nickelkomplexe

Zur Untersuchung der Koordination von Thiophenolaten an BAI-Nickelkomplexe wurde das in Abschnitt 3.1.1.2 (Seite 54) beschriebene UV/Vis-Experiment anhand von drei Kombinationen durchgeführt: $[\text{Ni}(\text{4Me5iPrBTP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**88**) mit 4-Methylthiophenol und mit Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorthiophenolat (F_5PhSNa) sowie $[\text{Ni}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**86**) mit Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorthiophenolat. Die Durchführung erfolgte wie für die Kupferkomplexe beschrieben.

- **88** zeigt im UV/Vis-Spektrum einen Verlust der Bandenstruktur bei nicht-stöchiometrischer Zugabe von 4-Methylthiophenol, der als Zersetzung des Liganden und Bildung von Thiophenol(at)-Nickel-Spezies interpretiert wird.
- Mit F_5PhSNa nimmt die Intensität der Banden im höherwelligen Bereich des Spektrums zwischen 450 und 550 nm ab. Dieser Vorgang ist bei Zugabe von 4 Äquivalenten F_5PhSNa in Bezug auf **88** noch nicht abgeschlossen. Bei ca. 580 nm bildet sich eine neue, breite Absorptionsbande, die ab der Zugabe von etwa 2 Äquivalenten F_5PhSNa nicht weiter an Intensität zunimmt. Aufgrund der weiterhin intakten Bandenstruktur des Spektrums wird eine Koordination des Thiophenolat-Anions an das Nickelzentrum im BAI-Liganden vermutet. Die neue Bande bei 580 nm wäre dann als LMCT-Bande eines Charge-Transfer-Prozesses zwischen dem Thiophenolat und dem Nickelatom zu interpretieren.
- $[\text{Ni}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**86**) verhält sich bei Zugabe wie **88**, auch hier kommt es zur Intensitätsabnahme der Banden zwischen in diesem Fall 430 und 530 nm sowie zur Bildung einer breiten Absorptionsbande bei ca. 540 nm. Zusätzlich nimmt die Intensität der Banden zwischen 330

und 400 nm zu und es ist ein isosbestischer Punkt bei 424 nm zu erkennen, der andeutet, dass eine einheitliche Spezies entstanden ist. Ab der Zugabe von etwa 1 Äquivalent F_5PhSNa bezogen auf **86** verändert sich das Spektrum nur noch unwesentlich, so dass geschlussfolgert werden kann, dass an den ablaufenden Vorgängen vermutlich ein Molekül Thiophenolat pro Molekül **86** beteiligt ist. Die Spektren sind in Abbildung 3.23 dargestellt.

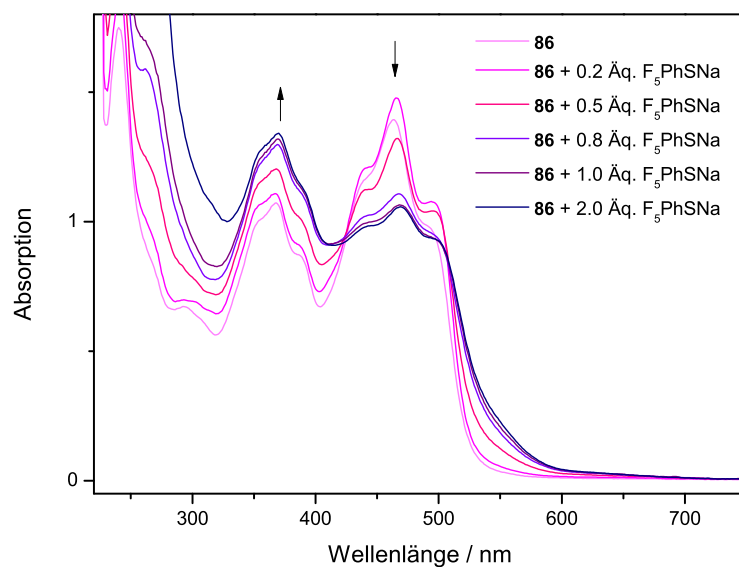


Abb. 3.23. UV/Vis-Spektrum von $[Ni(4MeBTI)(OAc)]$ (**86**) unter Zugabe von Natrium-2,3,4,5,6-pentafluorothiophenolat (F_5PhSNa) in stöchiometrischer Menge.

3.2.1.3 Röntgenstrukturanalyse

Obwohl BAI-Nickelkomplexe im Allgemeinen nicht so bereitwillig kristallisieren wie BAI-Kupferkomplexe, konnten einige zur röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung geeignete Einkristalle erhalten werden. Darunter befinden sich drei 1:1-Komplexe mit Acetat als Gegenion und zwei 2:1-Komplexe (Ligand:Metall), die im Folgenden nacheinander diskutiert werden sollen. Tabelle 3.7 enthält Vergleichsdaten aus den Kristallstrukturen aller untersuchten Nickelkomplexe.

Tab. 3.7. Kristallstrukturdaten der in dieser Arbeit röntgenstrukturanalytisch charakterisierten BAI-Nickelkomplexe.

	86	92	93	94	91
Stöchiometrie	1:1	1:1	1:1	2:1	2:1
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/m$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$C2/c$
kokristallisiertes Lösungsmittel	H ₂ O, MeOH, CHCl ₃		2 H ₂ O	DCM	MeOH
$\angle(\text{inter}) / ^\circ$	0	0	0		
$d(\text{inter}) / \text{\AA}$	3.374	3.267	2.952		
Auslenkung Ni / \AA	0.352	0.805	0.551	0.018 0.165	0.136 ^a
$d(\text{Ni-N}_{ii}\text{O1}_{\text{OAc}}) / \text{\AA}$	2.122(2)	2.097(2)	2.099(2)	2.009(2) 2.014(2)	2.049(2)
$d(\text{Ni-N1}_{hc}\text{O2}_{\text{OAc}}) / \text{\AA}$	2.265(2)	2.122(2)	2.262(2)	2.172(2) 2.181(2)	2.112(3)
$d(\text{Ni-N2}_{hc}\text{O}_{\text{H2O}}) / \text{\AA}$	2.077(2)		2.096(2)	2.173(2) 2.181(2)	2.120(3)
$\angle(\text{hc-hc}) / ^\circ$	11.45	39.40	6.58	7.42 12.40	11.08 ^a
$\angle(\text{ii-ii}) / ^\circ$				83.21	82.67
$\angle\text{N}_{hc}\text{-Ni-N}_{hc} / ^\circ$	170.91	137.75	171.50	173.72 174.17	173.46 ^a
$\angle\text{N}_{ii}\text{-Ni-N}_{ii} / ^\circ$				179.49	179.90 ^a

^aSymmetriebedingt gleiche Werte für beide Liganden.**1:1-Komplexe**

Von den drei röntgenstrukturanalytisch charakterisierten 1:1-Nickelkomplexen weisen zwei (**86**, **93**) ein sechsfach koordiniertes Nickelzentrum auf, mit je einem koordinierenden Wassermolekül zusätzlich zum BTI-Liganden und dem Acetat-Gegenion. Im Vergleich mit der Struktur des lösungsmittelfrei kristallisierenden, am Nickelzentrum fünffach koordinierten **92** sind dadurch deutliche Unterschiede in den betrachteten Größen zu erkennen. So zeigt **92** gegenüber **86** und **93** eine stärkere Abweichung von der Planarität mit einer sehr ausgeprägten Auslenkung des Nickelatoms aus der Rückgratebene, einem großen Winkel $\angle(\text{hc-hc})$ zwischen den Thiazolringen und dem sehr kleinen Winkel $\angle\text{N}_{hc}\text{-Ni-N}_{hc}$. Die Ni-O-Bindungslängen liegen hingegen bei allen drei Molekülstrukturen im selben Bereich. Lediglich die im Vergleich mit den Ni-O2-Bindungen von **86** und **93** etwas kürzere Ni-O2-Bindung in **92** lässt sich auf die zusätzliche Ni-O3-Bindung zum Wassermolekül in Ersteren zurückführen.

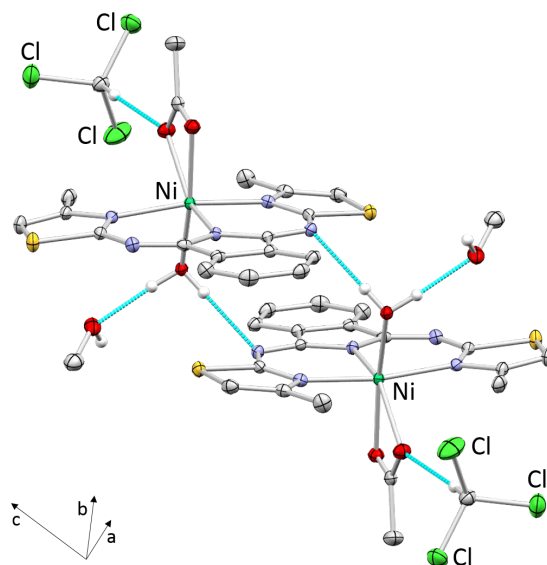


Abb. 3.24. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$ (**86**) mit türkis eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen und inklusive kokristallisiertem Lösungsmittel (Wasser, Methanol und Chloroform).

Erstaunlich ist darüber hinaus die Tatsache, dass alle drei 1:1-Nickelkomplexe in einer parallelen Anordnung der Komplexe kristallisieren. Die Größe dieser Stichprobe reicht allerdings nicht aus, um Schlussfolgerungen aus dieser Beobachtung zu ziehen.

2:1-Komplexe

Die Molekülstrukturen der beiden 2:1-Komplexe **94** (Abb. 3.25) und **91** ähneln sich so sehr, dass es nicht sinnvoll ist, Unterschiede zu diskutieren. Interessanter ist der Vergleich mit den Molekülstrukturen der 2:1-Komplexe des Kupfers (**84**) und Eisens^[87] (Tab. 3.6). Das Nickelatom befindet sich in **94** und **91** in einer nur leicht verzerrten oktaedrischen Umgebung, wie an den betrachteten Winkeln und den Ni-N-Bindungslängen zu erkennen ist, und liegt dabei ziemlich genau auf der N_{ii} -Ni- N_{ii} -Achse. Damit ähneln die Nickelkomplexe in dieser Hinsicht eher dem Eisenkomplex als dem Kupferkomplex, dessen Koordinationsoktaeder als in der N_{ii} -Cu- N_{ii} -Achse gestaucht beschrieben wurde (vgl. S. 74). Die Ni-N-Bindungslängen liegen in einem engen Bereich zwischen 2.0 und 2.2 Å, etwas größer als die M-N-Bindungslängen in den anderen beiden Komplexen. Die Bindungen zu den Isoindolinstickstoffatomen N_{ii} sind in allen verglichenen 2:1-Komplexen jeweils am kürzesten unter den M-N-Bindungen. Auffallend sind die im Vergleich recht kleinen Winkel $\angle(\text{hc-hc})$ in den Nickelkomplexen, die auf eine deutlich geringere Schräglage der Heterocyclen als im Kupfer- und im Eisenkomplex hindeuten. Und schließlich stehen die Liganden (bzw. die Ligandenrückgrate) in den Nickelkomplexen annähernd orthogonal zueinander, wie durch den Winkel $\angle(\text{ii-ii})$ widergespiegelt wird. Auch in dieser Hinsicht sind die Nickelkomplexe dem Eisenkomplex ähnlicher als dem stärker verzerrten Kupferkomplex.

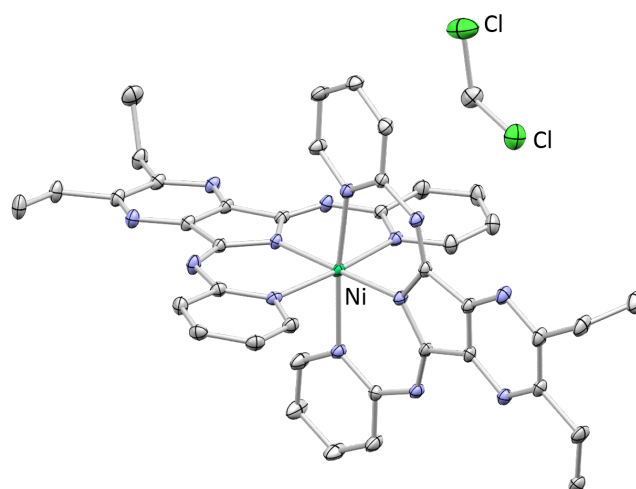
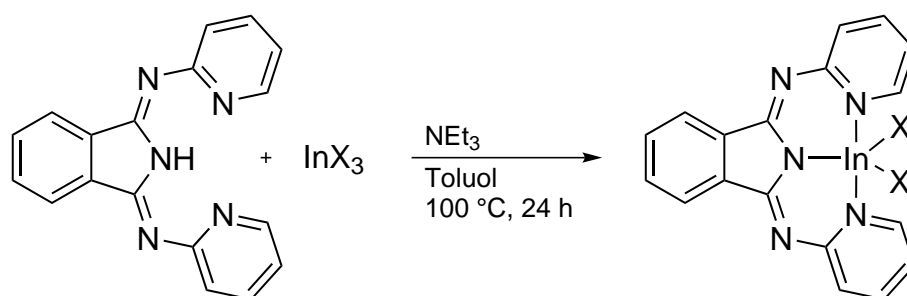


Abb. 3.25. Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{BPP}(\text{Et})_2)_2]$ (**94**) mit kokristallisiertem Dichlormethan.

3.2.2 Indium(III)-Komplexe

Als in dieser Arbeit einziges dreiwertiges Metallion wird Indium(III) von BAI-Liganden komplexiert. Das Hauptgruppenelement trägt kaum zur Farbe der Verbindung bei, so dass die BAI-Indiumkomplexe wie die freien Liganden gefärbt sind. In den UV/Vis-Spektren lassen sich Einflüsse der Substitution, der Gegenionen und des Lösungsmittels beobachten. Alle Komplexe konnten röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden und zeigen Fünffach- oder Sechsfachkoordination des Indiumzentrums.

3.2.2.1 Synthese



Schema 3.2. Synthese von BAI-Indiumkomplexen am Beispiel des BPI,^[95] $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Die Metallierung von BAI-Liganden mit Indium(III)salzen erfolgt nach einer Vorschrift von *Bender* in Toluol bei 100 °C (Schema 3.2).^[95] Als Indium(III)-Quelle können neben wasserfreiem Indium(III)chlorid auch wasserhaltiges ($\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) sowie Indium(III)bromid und -iodid eingesetzt werden. Die Aufreinigung der BAI-Indiumkomplexe gestaltet sich schwierig. In einigen Fällen kristallisiert die Verbindung beim langsamen Abkühlen des Reaktionsgemischs direkt aus. Ansonsten kann umkristallisiert werden, wobei meistens aber neben den Kristallen auch amorphes Pulver anfällt, dessen Zusammensetzung vermutlich nicht einheitlich ist. Mit dem Ziel, einheitlichere Verbindungen zu erreichen, die dadurch auch besser kristallisieren, wurden als Hilfsbase statt Triethylamin auch Hünig-Base, Natriumhydroxid in Methanol, Kaliumhydroxid mit [18]Krone-6 und Natriumcarbonat eingesetzt. In allen Fällen wurden jedoch keine einheitlichen Verbindungen erhalten und im Reaktionsgemisch blieben erhebliche Mengen des freien Liganden zurück.

Als repräsentative Auswahl aus den vorhandenen BAI-Liganden wurden sechs Liganden zur Metallierung mit Indium bestimmt. Darunter sind BPI (**1**) und BTI (**19**), die keine Substitution an den Heterocyclen aufweisen, 4-MeBPI (**2**) und 5-MeBTI (**20**) mit Methylgruppe auf der dem Metallzentrum abgewandten Seite der Heterocyclen, und 6-MeBPI (**3**) und 4-MeBTI (**21**) mit Methylgruppe in sterisch hindernder Position (Tab. 3.8). Von diesen konnte lediglich mit **3**, dem sterisch anspruchsvollsten Liganden in dieser Reihe, kein Indiumkomplex erhalten werden. Die übrigen fünf Indiumkomplexe wurden per UV/Vis-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Tab. 3.8. In dieser Arbeit synthetisierte BAI-Indiumkomplexe.

Substitution	Halogen	BPI	BTI
keine	Cl	95	99
	Br	96	
	I	97	
Methyl ^a	Cl	98	100
Methyl ^b	Cl	-	101

Substitution auf der dem Metallzentrum ^aabgewandten, ^bzugewandten Seite.

3.2.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren der BAI-Indiumkomplexe ähneln denen der freien BAI-Liganden, mit leichten Änderungen der relativen Bandenlagen und -intensitäten und einem weniger stark ausgeprägten „Einschnitt“ (vgl. Abschn. 2.2.1, S. 39). In Abbildung 3.26 ist exemplarisch das UV/Vis-Spektrum von $[\text{In}(\text{BPI})\text{Cl}_2]$ (**95**) gezeigt. Quasi deckungsgleich damit sind die Spektren von $[\text{In}(\text{BPI})\text{Br}_2]$ (**96**), $[\text{In}(\text{BPI})\text{I}_2]$ (**97**) und $[\text{In}(\text{4MeBPI})\text{Cl}_2]$ (**98**). Sie sind gegenüber dem Spektrum von **95** lediglich um ca. 2, 4 bzw. 1 nm zu größeren Wellenlängen verschoben.

Wie bei manchen BAI-Nickelkomplexen (vgl. S. 80) zeigen auch die beiden BAI-Indiumkomplexe **95** und **98** eine Abhängigkeit der UV/Vis-Spektren vom Lösungsmittel, in dem die Messung stattfindet.

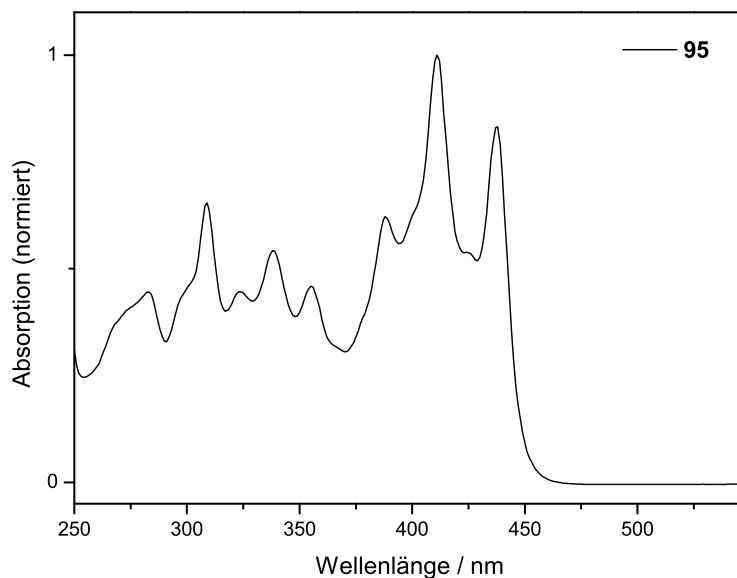


Abb. 3.26. UV/Vis-Spektrum von $[\text{In}(\text{BPI})\text{Cl}_2]$ (**95**) in DCM, normiert auf die Absorptionsbande bei 411 nm.

In Dichlormethan sind die Absorptionsbanden deutlich schärfer als in Methanol. Das lässt auf eine Koordination des Methanols an das Indiumatom schließen; dynamische Austauschprozesse führen zu einer Verbreiterung der Banden. In Dichlormethan findet keine Koordination des Lösungsmittels statt, oder es wird lediglich im Dichlormethan enthaltenes Wasser koordiniert, was in einer (nicht nachgewiesenen) einheitlichen Verbindung ohne Austauschprozesse und somit schärferen Banden im Spektrum resultiert.

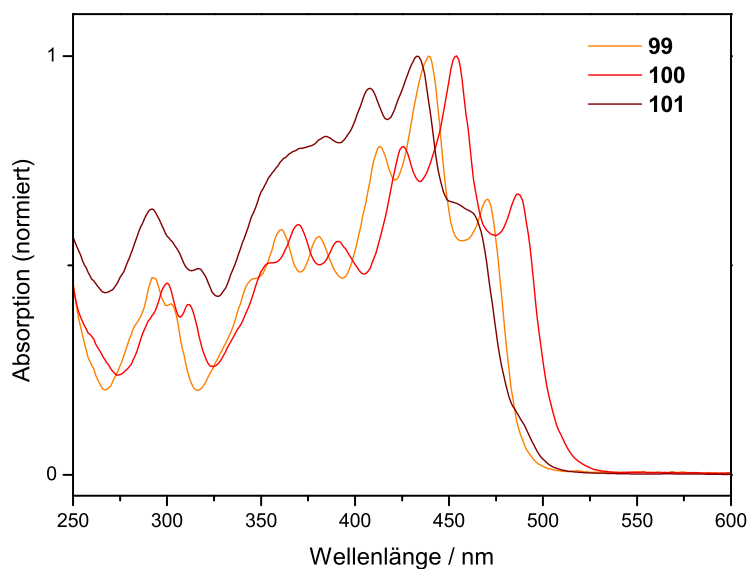


Abb. 3.27. UV/Vis-Spektren von $[\text{In}(\text{BTI})\text{Cl}_2]$ (**99**), $[\text{In}(5\text{MeBTI})\text{Cl}_2]$ (**100**) und $[\text{In}(4\text{MeBTI})\text{Cl}_2]$ (**101**) in DCM, normiert auf das jeweilige Hauptabsorptionsmaximum (439, 454 und 433 nm).

Die UV/Vis-Spektren der drei BTI-Indiumkomplexe **99**, **100** und **101** sind in Abbildung 3.27 zu sehen. Während die Spektren des unsubstituierten **99** und des sterisch nicht anspruchsvoll substituierten **100** sich in der Lage und relativen Intensität ihrer Absorptionsbanden bis auf eine starke Verschiebung um 15 nm von **100** gegenüber **99** gleichen, weist das Spektrum des sterisch anspruchsvoll substituierten **101** breitere Banden als die übrigen Spektren von Indiumkomplexen auf. Zur Messung wurde einkristalline Substanz verwendet, so dass Verunreinigungen als Grund für die Verbreiterung weitgehend ausgeschlossen werden können. Eher ist zu vermuten, dass es sich wieder um Lösungsmittel-Anlagerungsprozesse handelt. Wie im nächsten Kapitel bei der Röntgenstrukturanalyse ebenfalls sichtbar wird, ist die sterische Hinderung durch die Methylgruppen in 4-Position bei **101** zu stark, als dass sich eine Sechsfachkoordination mit zwei Halogenidionen und einem Lösungsmittelmolekül am Indiumzentrum bilden könnte. Austauschprozesse mit Lösungsmittel (z. B. im Dichlormethan enthaltenes Wasser) können daher bei **101** nur unter Abspaltung eines Chloridions stattfinden. **99** und **100** können hingegen ohne Verlust eines Chloridions ein Lösungsmittelmolekül anlagern. Diese unterschiedlichen Koordinationsvorgänge könnten die unterschiedlichen UV/Vis-Spektren erklären.

3.2.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Die meisten in dieser Arbeit hergestellten BAI-Indiumkomplexe kristallisieren in mehreren Formen mit unterschiedlicher Koordinationsumgebung am Indiumatom und teilweise kokristallisierter Base und / oder Lösungsmittel. Tabelle 3.9 gibt einen Überblick über die erhaltenen Kristallstrukturen und einige Daten daraus. Für bessere Übersichtlichkeit werden die Kristallstrukturen entsprechend ihrer Komplex-Nummerierung und mit fortlaufenden Buchstaben gekennzeichnet.

Die Kristallstrukturen lassen sich nach der Koordination des Indiumatoms in drei Gruppen klassifizieren: fünffach koordiniert (Abb. 3.28), sechsfach koordiniert mit koordinierendem Lösungsmittelmolekül (Abb. 3.29) und sechsfach koordiniert anionisch (Abb. 3.30). Mit dem Liganden BPI (**1**) wurden beide Arten von Strukturen erhalten. Ausschließlich fünffach koordiniert liegen die Indiumkomplexe von 4MeBTI (**21**) vor, ausschließlich sechsfach koordiniert die von 4MeBPI (**2**), BTI (**19**) und 5MeBTI (**20**). Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch von diesen Komplexen andere Formen kristallisiert werden können. Das mehrfache Auftreten nur einer bestimmten Form spricht aber zumindest für die Präferenz des Systems. Zwei Verbindungen kristallisieren in der dritten Form, als anionische Indiumkomplexe mit drei Chloridionen sowie einem Triethylammoniumkation in der Struktur (**95e**, **100b**). In Tabelle 3.10 sind einige Vergleichsgrößen aus den Kristallstrukturen zusammengestellt.

Die Mehrheit der hier charakterisierten BAI-Indiumkomplexe kristallisiert in einer parallelen Anordnung der Komplexe. In den nicht-parallelen Strukturen nehmen die intermolekularen Winkel Werte auf der gesamten Bandbreite von 11° bis 80° an. Die intermolekularen Abstände $d(\text{inter})$ in den parallelen Strukturen liegen zwischen 3.10 und 3.55 Å, ohne dass ein Zusammenhang zwischen diesen und den verwendeten Liganden oder Gegenionen festgestellt werden kann.

Tab. 3.9. Überblick über die und Nummerierung der in dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen von BAI-Indiumkomplexen.

In-Komplex	Ligand	Kristallstruktur	Kokrist. (an In)	Kokrist. (frei)	Koordination	Raumgruppe
95	1	95a	-	-	5-fach	$P\bar{1}$
		95b	H ₂ O	MeOH	6-fach	$P\bar{1}$
		95c	H ₂ O	MeOH	6-fach	$P2_1/c$
		95d	H ₂ O	MeCN	6-fach	$P\bar{1}$
		95e	Cl ⁻	HNEt ₃ ⁺	6-fach	$P\bar{1}$
96	1	96a	-	-	5-fach	$P\bar{1}$
		96b	MeOH	DCM	6-fach	$P2_1/c$
97	1	97	-	-	5-fach	$P\bar{1}$
98	2	98	MeOH	-	6-fach	$Pbca$
99	19	99	H ₂ O	-	6-fach	$P\bar{1}$
100	20	100a	MeOH	MeOH	6-fach	$P2_1/n$
		100b	Cl ⁻	HNEt ₃ ⁺ , H ₂ O	6-fach	$P2_1/n$
101	21	101a	-	-	5-fach	$P\bar{1}$
		101b	-	-	5-fach	$P\bar{1}$

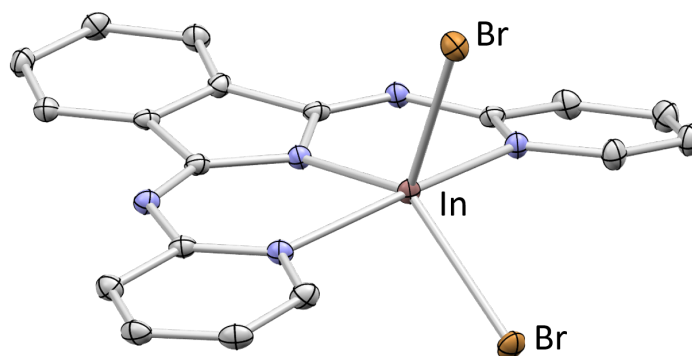
Auch die Auslenkung des Indiumatoms aus der Rückgratebene des Liganden zeigt keinen nachvollziehbaren Trend. Es sind Auslenkungen zwischen 0.010 und 0.491 Å festzustellen; die niedrigsten Werte werden in allen drei Verbindungstypen beobachtet (fünffach koordiniert, sechsfach koordiniert mit Lösungsmittel und sechsfach koordinierter anionischer Indiumkomplex) und auch die Struktur mit der größten Indium-Auslenkung weist keine weiteren Besonderheiten auf, die als Ursache dafür identifiziert werden könnten.

Erst die Indium-Halogen-Bindungslängen d(In-X1) und d(In-X2) zeigen diskutierbare Unterschiede. Aus der Diskussion ausgeschlossen werden die Komplexe **96** und **97**, weil die In-Br- und die In-I-Bindungen wegen der größeren Halogenidionen ohnehin länger sind als die In-Cl-Bindungen in den übrigen Komplexen. Dann ergeben sich die kürzesten In-Cl-Bindungen in den fünffach koordinierten Komplexen (um 2.38 Å in **95a**, **101a** und **101b**) und die längsten in den sechsfach koordinierten, anionischen Komplexen (knapp 2.5 Å in **95e** und **100b**). Diese Zusammenhänge erscheinen logisch: In den fünffach koordinierten Komplexen sind die Bindungen stärker, weil es insgesamt weniger sind. Zudem fällt in den sechsfach koordinierten, anionischen Komplexen der elektronenziehende Einfluss des Sauerstoffatoms aus dem koordinierenden Lösungsmittelmolekül weg, weshalb die Bindungen etwas länger sind.

Tab. 3.10. Vergleichsgrößen aus den Kristallstrukturen von BAI-Indiumkomplexen.

Nr.	$\angle(\text{inter}) / ^\circ$	$d(\text{inter}) / \text{\AA}$	Auslenkung In / \AA	$d(\text{In-X1}) / \text{\AA}$	$d(\text{In-X2}) / \text{\AA}$	$d(\text{In-O}_{LM}) / \text{\AA}$
95a	0	3.347	0.260	2.378	2.392	-
95b	0	3.481	0.491	2.451	2.456	2.234
95c	56.51	-	0.010	2.450	2.458	2.231
95d	0	3.228	0.188	2.4377(4)	2.4743(4)	2.257
95e	0	3.113	0.236	2.486	2.511	(2.527 In-Cl)
96a	0	3.277	0.279	2.5164(3)	2.5338(3)	-
96b	25.38	-	0.393	2.5691(3)	2.5865(4)	2.279(2)
97	0	3.549	0.184	2.7194(3)	2.7269(3)	-
98	11.95	-	0.363	2.4300(4)	2.4537(5)	2.272(2)
99	0	3.195	0.076	2.4182(4)	2.4755(4)	2.322(2)
100a	80.32	-	0.122	2.4240(4)	2.4595(4)	2.272(2)
100b	7.03	-	0.014	2.474(1)	2.4904(9)	(2.5575(9) In-Cl)
101a	0	3.338	0.021	2.3828(8)	2.3894(8)	-
101b	0	3.421	0.071	2.3827(5)	2.3886(5)	-

X1, X2 = Cl, Br, I; O_{LM} = Sauerstoffatom des an Indium koordinierenden Lösungsmittelmoleküls. **Grün:** Niedrigste Werte, **Rot:** Höchste Werte (bei Bindungslängen nur auf Chloridkomplexe bezogen). Kristallstrukturen, deren Bindungslängen d(In-X) keine Standardabweichungen tragen, wurden während des Forschungsaufenthaltes an der *Simon Fraser University* in Burnaby, Kanada, aufgenommen. Für Details zu den Berechnungen siehe S. 61.

**Abb. 3.28.** Molekülstruktur von [In(BPI)Br₂] (**96a**) als Beispiel für fünffach koordinierte BAI-Indiumkomplexe.

Die Bildung von fünf- oder sechsfach koordinierten Indiumkomplexen konnte nicht gezielt beeinflusst werden. Fünffach koordinierte und sechsfach koordinierte, anionische Indiumkomplexe wurden ausschließlich bei Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch beim Abkühlen nach der Reaktion erhalten,

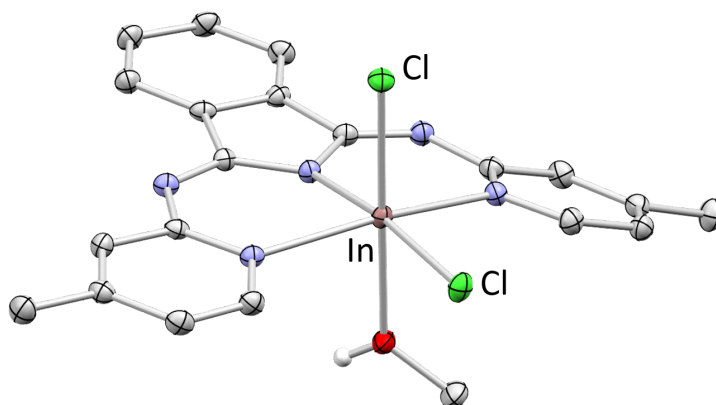


Abb. 3.29. Molekülstruktur von $[\text{In}(\text{4MeBPI})\text{Cl}_2(\text{MeOH})]$ (**98**) als Beispiel für sechsfach koordinierte BAI-Indiumkomplexe mit koordinierendem Lösungsmittelmolekül.

doch in einigen Fällen kam es nie zur Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch. Auch eine anschließende Umkristallisation aus Toluol (dem Lösungsmittel, in dem auch die Reaktion ablief) führte nicht zur Bildung fünffach koordinierter Komplexe. Sechsfach koordinierte Indiumkomplexe mit Lösungsmittel wurden aus einer Reihe unterschiedlicher Kristallisationsbedingungen und -lösungsmittel erhalten, wobei selten eine bestimmte Kristallstruktur reproduziert wurde. Deshalb kam es zu dieser Menge unterschiedlicher Kristallstrukturen.

Die Tendenz des Indiumions zu sechsfacher Koordination, ohne dabei 2:1-Komplexe zu bilden wie Nickel (vgl. Abschn. 3.2.1), bietet eigentlich eine gute Voraussetzung zur Bildung von Koordinationspolymeren. Ein Austausch der Halogenidionen gegen verbrückende Liganden wie Dicyanometallate (siehe Kap. 4.1) ist denkbar, zumal bereits Koordinationspolymere mit sechsfach koordinierten Metallzentren beschrieben wurden.^[117] Alle Versuche, mit den bei Kupferkomplexen erfolgreich angewendeten Methoden Koordinationspolymere zu erhalten (vgl. Kap. 4), schlugen bei den Indiumkomplexen jedoch fehl. Da die Arbeit an Indiumkomplexen erst recht spät begonnen wurde, besteht hier allerdings durchaus noch Potential für tiefergehende Untersuchungen.

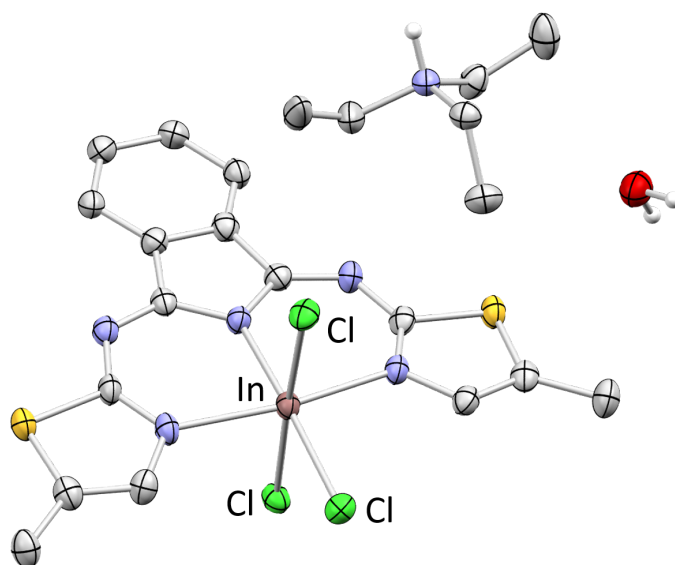
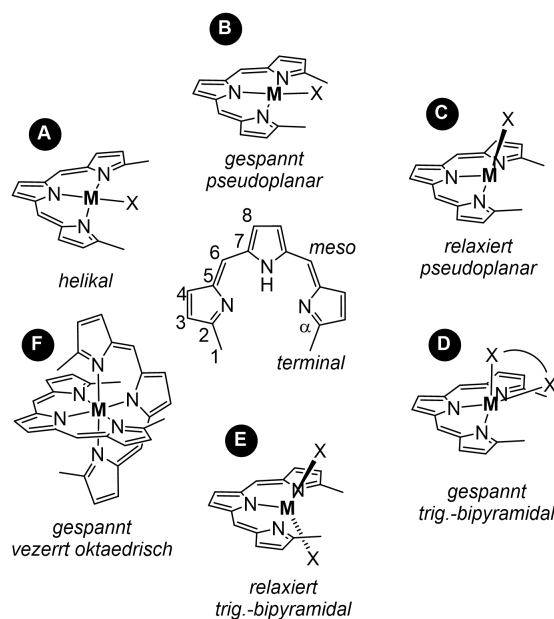


Abb. 3.30. Molekülstruktur von $[\text{HNEt}_3][\text{In}(\text{5MeBTI})\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**100b**) als Beispiel für sechsfach koordinierte anionische BAI-Indiumkomplexe. Kokristallisiert sind ein Triethylammoniumkation zum Ladungsausgleich und ein Wassermolekül.

3.3 Vergleich mit Tripyrrinen^[118]

BAI-Liganden sind in ihrer meridionalen, dreizähligen Koordination den Tripyrrinen ähnlich. Mögliche Koordinationsmodi von Tripyrrinen an zweiwertige Übergangsmetallionen wurden von *Bröring* klassifiziert.^[118] Im Gegensatz zu BAI-Liganden werden Tripyrrine fast ausschließlich mit einer Methylgruppe an der dem Metallzentrum nächsten Position synthetisiert, weil sie ansonsten sehr instabil sind. Obwohl nur einige BAI-Liganden eine äquivalente Methylgruppe tragen, lässt sich das von *Bröring* veröffentlichte Klassifizierungsschema auch auf BAI-Metallkomplexe anwenden. *Bröring* findet darin sechs unterschiedliche Koordinationsmodi, die in Schema 3.3 dargestellt sind.



Schema 3.3. Klassifizierung von Tripyrrin-Metallkomplexen von *Bröring*.^[118]

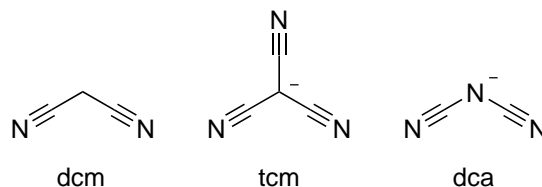
Nach diesem Schema sind die meisten Acetat-Kupferkomplexe dieser Arbeit sowie der Nickelkomplex **92** als „gespannt, trigonal-bipyramidal“ (D) einzuordnen. Form E, also eine „relaxierte, trigonal-bipyramidale“ Koordination, findet sich in den fünffach koordinierten Indiumkomplexen wieder. Auch die im folgenden Kapitel diskutierten Koordinationspolymere mit Dicyanometallaten nehmen diesen Koordinationsmodus ein. Die 2:1-Kupfer- und Nickelkomplexe (**84**, **85**, **91**, **94**) kristallisieren ebenso wie die 2:1-Tripyrrinkomplexe „gespannt, verzerrt oktaedrisch“ (F), wobei die Verzerrung aus der oktaedrischen Koordination wegen des fehlenden sterischen Anspruchs bei den BAI-Komplexen weniger gegeben ist als bei den Tripyrrinkomplexen. Ein weiterer in dieser Arbeit beobachteter Koordinationsmodus ist der sechsfach koordinierte, stark aus der oktaedrischen Umgebung verzerrte Modus mit einem Acetation und einem koordinierenden Lösungsmittelmolekül. Diese Koordinationsumgebung leitet sich von Form D ab. Sie wurde von *Bröring* nicht beobachtet, weil dort meist mit monodentaten Gegenionen gearbeitet wurde, die eher zu Form E führen.

4 Koordinationspolymere

Ziel dieser Arbeit war es, Koordinationspolymere mit BAI-Komplexen zu synthetisieren. Mit der meridionalen, dreizähligen Koordination des BAI-Liganden bleiben einem zweiwertigen Übergangsmetallion wie Kupfer(II) oder Nickel(II) noch zwei Koordinationsstellen für verbrückende Liganden. Daher eignen sich BAI-Komplexe gut zum Aufbau eindimensionaler Strukturen. Diese können mit zweizähligen Brückenliganden erreicht werden, die zum Ladungsausgleich idealerweise einfach negativ geladen sein sollten. Potentiell verbrückende Pseudohalogenide^[119] wie Azid und Thiocyanat ergaben in dieser Arbeit lediglich monomere Komplexe (vgl. Kap. 3.1.3.2). Daher wurden im Folgenden längere Brückenliganden mit zwei Cyanogruppen verwendet (Kap. 4.1). Auch Acetat nahm in einigen Fällen eine verbrückende Funktion an (Kap. 4.2). In beiden Bereichen konnten Koordinationspolymere kristallisiert und charakterisiert werden. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Polymere mit Dicyanidoaurat und Dicyanidoargentat als Brückenliganden, die d^{10} -Wechselwirkungen der Gold- bzw. Silberatome als strukturbildendes Motiv enthalten.

4.1 Brückenliganden mit zwei Cyanogruppen

4.1.1 Dicyanomethan, Tricyanmethanid und Dicyanamid



Schema 4.1. Dicyanomethan (dcm), Tricyanmethanid (tcm) und Dicyanamid (dca).

Um eindimensionale Koordinationspolymere zu erreichen, wurden explorativ Dicyanomethan (dcm) als neutraler und Tricyanmethanid (tcm) und Dicyanamid (dca) als anionische Brückenliganden eingesetzt. In der Literatur finden sich insbesondere mit Dicyanamid zahlreiche Beispiele eindimensionaler Strukturen, die meist wegen möglicher ferromagnetischer Eigenschaften untersucht wurden.^[2, 120, 121, 122] In diesem Abschnitt werden nacheinander die erhaltenen Kristallstrukturen von Verbindungen mit dcm, tcm und dca diskutiert.

Tab. 4.1. Kristallstrukturdaten der in diesem Abschnitt diskutierten BAI-Komplexe mit möglichen Brückenliganden.

Verbrückung	Nr.	BL	Raumgruppe	$d(\text{Cu-N}_{BL}) / \text{\AA}$	$d_{\text{Kette}}(\text{M-M}) / \text{\AA}$
monomer	102	dcm	$C2/c$	-	$(4.072, 5.159)^a$
	103	tcm	$P\bar{1}$	2.009(2)	-
H-Brücken	104	tcm	$P\bar{1}$	2.161(2)	11.137
	105	dca	$P\bar{1}$	2.009(3)	9.910
polymer	106	tcm	$Pbca$	2.021(5), 2.194(5), 2.028(5), 2.133(5)	8.145, 8.182
	107	dca	$P2_1/c$	2.053(5), 2.187(5), 2.042(5), 2.214(5)	7.390
	108	dca	$P\bar{1}$	2.028(3), 2.278(3)	7.458

BL = Brückenligand, M = Cu, Ni. $d_{\text{Kette}}(\text{M-M})$ bezeichnet den Abstand zwischen zwei über Brückenliganden und ggf. Lösungsmittelmoleküle verbundene Kupfer- oder Nickelatome. ^aVermutlich über Chloridionen verbrückt, siehe Text.

4.1.1.1 Dicyanomethan (dcm)

Der Einbau von Dicyanomethan in Koordinationspolymere wurde versucht, indem verschiedene BAI-Kupfer- und -Nickelkomplexe zusammen mit Dicyanomethan kristallisiert wurden. Dieses Vorgehen führte nur in einem Fall zu einem Einkristall ausreichender Qualität für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung. Die kristallisierte Verbindung **102** besteht aus Einheiten der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))\text{Cl}] \cdot 1.5\text{dcm}$, deren Kupferzentren vermutlich über die Chloridionen verbrückt sind. In der asymmetrischen Einheit sind ein BAI-Kupferkomplex mit zwei halben Chloridionen und 1.5 dcm-Moleküle. Leider zeigt die Kristallstruktur einige qualitative Mängel und konnte darüber hinaus nicht reproduziert werden, so dass bei der Diskussion der Struktur Vorsicht geboten ist. Auch zusätzliche Analytik ist nicht vorhanden. Dementsprechend soll die Chloridverbrückung nicht weiter diskutiert werden. Das Hauptinteresse liegt ohnehin auf dem Verhalten des potentiellen Brückenliganden dcm: In der Kristallstruktur von **102** liegen die dcm-Moleküle in Kanälen entlang der c-Achse, ohne an die Kupferatome zu koordinieren (Abb. 4.1).

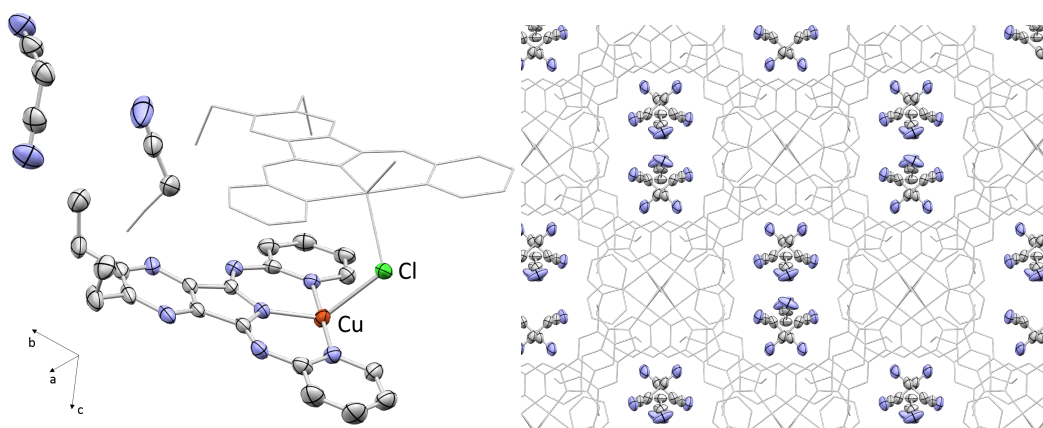


Abb. 4.1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))\text{Cl}] \cdot 1.5\text{dcm}$ (**102**). Links: Ungefährender Inhalt der asymmetrischen Einheit, als Ellipsoide gezeigt, zur Verdeutlichung vervollständigt durch weitere Moleküle in der *wireframe*-Darstellung. Rechts: Kristallpackung mit mit dcm gefüllten Kanälen, Blick entlang der c-Achse; die Komplexe sind zur besseren Übersicht in der *wireframe*-Darstellung gezeigt.

Dass der potentielle Brückenligand Dicyanomethan nicht an die Kupferatome koordiniert, kann leicht mit der fehlenden Ladung erklärt werden. Das kationische Fragment $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))]^+$ braucht ein Anion zum Ladungsausgleich, das mit dem Chloridion bereits in der Ausgangsverbindung von **102**, $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Cl})]$ (**53**), vorhanden war. Zur Abspaltung des Chloridions wäre ein stärkerer Anreiz nötig, also beispielsweise eine stabilere resultierende Verbindung, die mit dem neutralen dcm nicht gegeben ist. Denkbar wäre allerdings auch eine Koordination des Dicyanomethans zusätzlich zum Chloridion gewesen.

Dass von **102** nur wenige Einkristalle erhalten und nicht reproduziert werden konnten, spricht für ein variables System, das keine eindeutige Präferenz zur Ausbildung einer einzelnen Struktur zeigt, sondern in dem vermutlich mehrere ähnlich große Energiegewinne unterschiedlicher Koordinationsmodi miteinander konkurrieren.

4.1.1.2 Tricyanmethanid (tcm)

Der Einsatz von Tricyanmethanid in Kristallansätzen führte mit wenig Aufwand bereits zu drei röntgenkristallographisch charakterisierbaren Verbindungen. Von diesen erwies sich $[\text{Ni}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**103**) als Wasserstoffbrücken-Dimer, $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**104**) als Wasserstoffbrücken-Polymer und $[\text{Cu}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**106**) als Koordinationspolymer. Ähnliche Strukturen, teilweise ebenfalls mit Wasserstoffbrückenbindungen, beschreiben unter anderen *Julve* und *Luo*.^[123, 124, 125, 126]

$[\text{Ni}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**103**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. An das Nickelatom koordiniert ein tcm-Molekül und ein Methanolmolekül, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zum Iminostickstoffatom eines benachbarten Nickelkomplexes ausbildet. Über diese Wasserstoffbrückenbindungen sind die Nickelkomplexe zu dimeren Einheiten verknüpft (Abb. 4.2). Alle Komplexe sind parallel zueinander angeordnet.

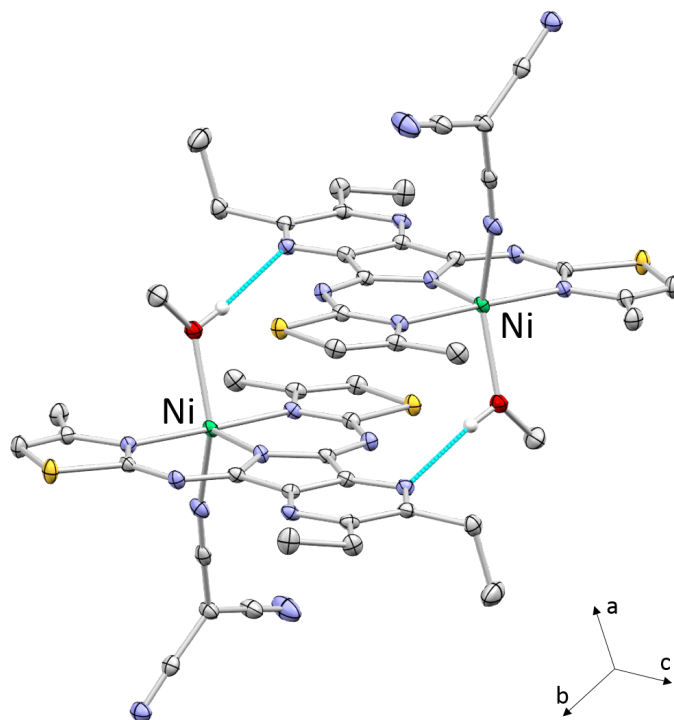


Abb. 4.2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**103**) mit türkis gekennzeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.

[Cu(BPP(Et))(tcm)] (104) kristallisiert wie **103** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und wie dieses in einer parallelen Anordnung der Komplexe zueinander. Das Kupferzentrum ist fünffach koordiniert mit einem tcm-Molekül und einem Wassermolekül, das eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Iminostickstoffatom eines benachbarten Kupferkomplexes und eine zu einem nicht-koordinierenden Methanolemolekül eingeht. Dieses Methanolemolekül bildet wiederum eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer freien Cyanogruppe des tcm-Moleküls eines benachbarten Kupferkomplexes aus. Somit sind die Kupferzentren über tcm, Methanol und Wasser zu einer eindimensionalen Kette verknüpft (Abb. 4.3). Der Kupfer-Kupfer-Abstand ist mit über 11 Å sehr lang, so dass nicht von einer magnetischen Kommunikation der Metallzentren ausgegangen wird (Tab. 4.1).

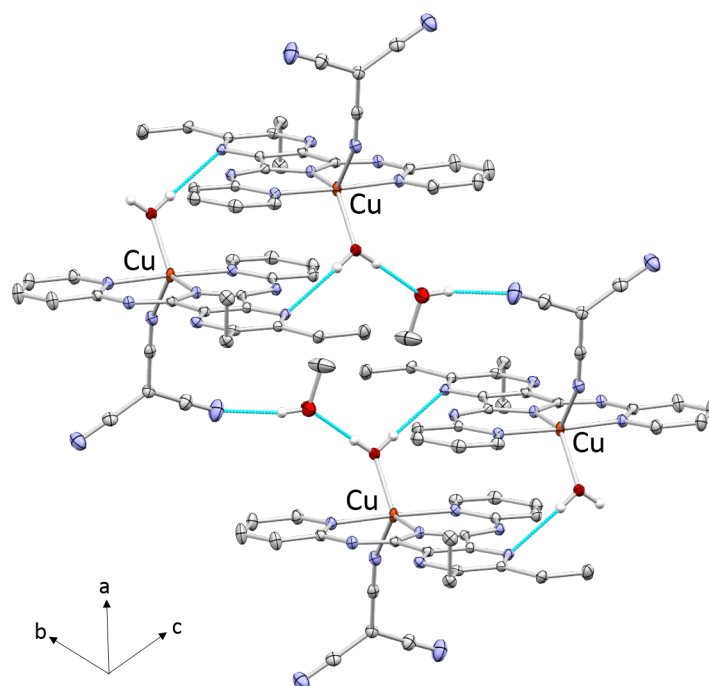


Abb. 4.3. Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen (türkis) in der Kristallstruktur von **[Cu(BPP(Et))(tcm)] (104)**.

[Cu(4MeBTP(Et))(tcm)] (106) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei fünffach koordinierte Kupferkomplexe. Jeder der beiden unabhängigen Kupferkomplexe in der asymmetrischen Einheit spannt eine eindimensionale Kette von tcm-verbrückten Kupferkomplexen auf. Darüber hinaus ist viel Lösungsmittel kokristallisiert, Methanol und Wasser, das nur teilweise zufriedenstellend verfeinert werden konnte. Deutlich ist aber, dass die Methanol- und Wassermoleküle lediglich an die Iminostickstoffatome koordinieren, nicht an die Kupferzentren.

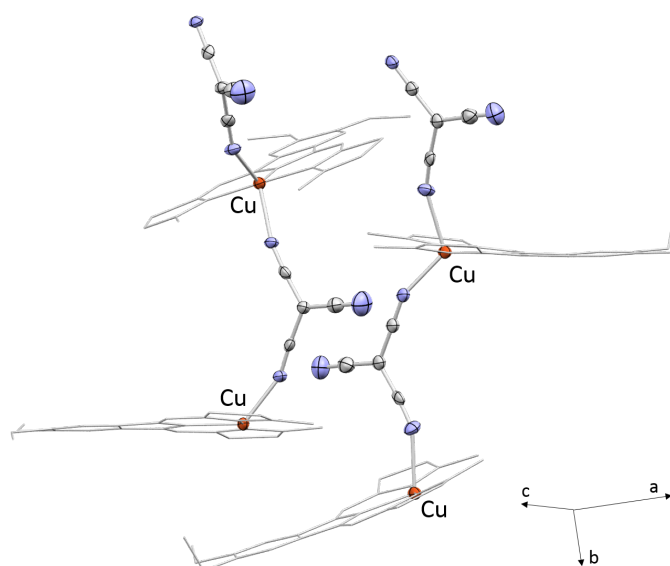


Abb. 4.4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**106**). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle entfernt und die Liganden in der *wireframe*-Darstellung gezeigt.

Die zwei unabhängigen eindimensionalen Ketten von $[\text{Cu}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ -Einheiten unterscheiden sich in der Position der tcm-Moleküle relativ zum Kupferkomplex, sowie in der Ausrichtung der Kupferkomplexe zueinander (Abb. 4.5).

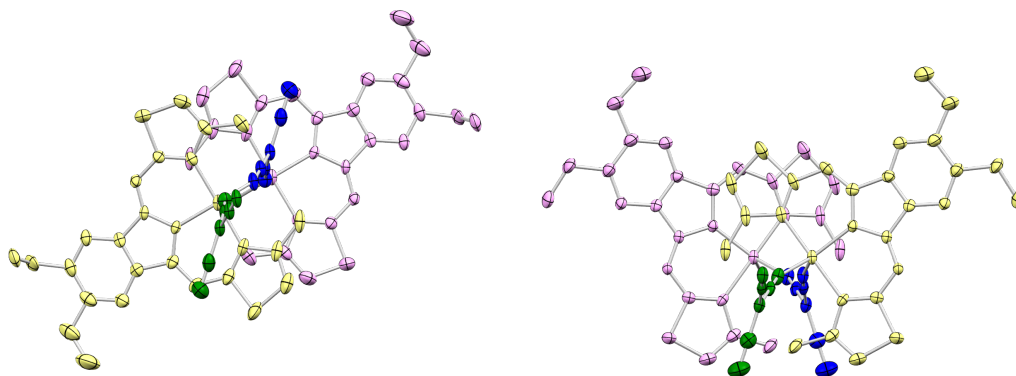


Abb. 4.5. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{4MeBTP}(\text{Et}))(\text{tcm})]$ (**106**). Links: Kette 1, rechts: Kette 2. Vierfarbige Darstellung zur besseren Übersichtlichkeit, die Komplexe sind gelb und rosa, die Brückenliganden grün und blau gefärbt. Blick entlang der b-Achse. Kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt.

In Kette 1 liegen die Kupferkomplexe einander in einem Winkel von etwa 180° gegenüber. Die beiden an ein Kupferzentrum koordinierten tcm-Moleküle stehen sich ebenfalls in einem annähernd orthogonalen Winkel von 169.83° gegenüber (berechnet aus den mittleren Ebenen der einzelnen tcm-Moleküle, C_4N_3), wobei eine Cyanogruppe über einem Iminostickstoffatom des Liganden zu liegen kommt. In Kette 2 beträgt der Winkel zwischen den Kupferkomplexen etwa 120° . Zwischen den beiden tcm-Molekülen an einem Kupferatom besteht ein mit 40.14° deutlich kleinerer Winkel als in Kette 1, und die Cyanogruppen liegen sämtlich außerhalb der Ligandenebene, also nicht über dem Liganden, sondern in Richtung der Lösungsmittelansammlungen zwischen den Ketten.

Im Vergleich der Stellungen der tcm-Moleküle in den drei Kristallstrukturen **103**, **104** und **106** fällt in der Struktur von **106** eine stärkere Rotation des tcms um die Cu-N \equiv C-Achse auf. In **103** und **104** steht die mittlere Ebene des Brückenliganden in etwa senkrecht auf der Rückgratebene des Liganden, so dass die beiden nicht-koordinierenden Cyanogruppen in Richtung der Heterocyclen zeigen. Der Winkel am Metallzentrum liegt in der Kristallstruktur von **106** mit $\angle(N_{tcm}-Cu-N_{tcm}) = 114.66^\circ$ und 119.17° zwischen den entsprechenden Winkeln in den Strukturen von **103** ($\angle(N_{tcm}-Ni-O_{MeOH}) = 144.06^\circ$) und **104** ($\angle(N_{tcm}-Cu-O_{H_2O}) = 97.99^\circ$). Dieser Winkel könnte durch die Koordinationseigenschaften von Nickel(II) und Kupfer(II), durch die koordinierenden Moleküle (tcm vs. MeOH vs. H_2O) und durch Packungseffekte beeinflusst werden. Für eine genauere Diskussion reicht die Anzahl der erhaltenen Kristallstrukturen nicht aus.

4.1.1.3 Dicyanamid (dca)

Die Verwendung von Dicyanamid als Brückenligand ergab eine über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Struktur ($[Ni(4Me5iPrBTI(CN))(dca)]$ (**105**)) und zwei polymere Verbindungen ($[Cu(BPI)(dca)]$ (**107**) und $[Cu(4EtBPI)(dca)]$ (**108**)).

$[Ni(4Me5iPrBTI(CN))(dca)]$ (**105**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit paralleler Anordnung der Komplexe zueinander. Das Nickelatom ist jeweils fünffach koordiniert mit einem dca-Molekül und einem Wassermolekül. Letzteres bildet wiederum Wasserstoffbrücken zu einem dca-Molekül und einem Iminostickstoffatom unterschiedlicher benachbarter Nickelkomplexe aus (Abb. 4.6).

Die Struktur von **105** zeigt Ähnlichkeiten zu denen von **103** und **104**. In allen drei Fällen sind die Komplexe parallel zueinander angeordnet, was wahrscheinlich der Wasserstoffbrückenbindung des am Metallatom koordinierten Lösungsmittelmoleküls (MeOH in **103**, H_2O in **104** und **105**) zum Iminostickstoffatom eines benachbarten Komplexes zu verdanken ist. Mit dem koordinierten Methanol, das nur eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann, kommt es in der Struktur von **103** zur Dimerbildung. In den Strukturen von **104** und **105** lagern sich die Komplexe hingegen zu schräg gestapelten Doppelsträngen zusammen; durch das zweifach verbrückende Wassermolekül wird also die Dimensionalität des Systems erhöht. Der Winkel $\angle(N_{dca}-Ni-O_{H_2O})$ ist mit 152.36° noch größer als der im

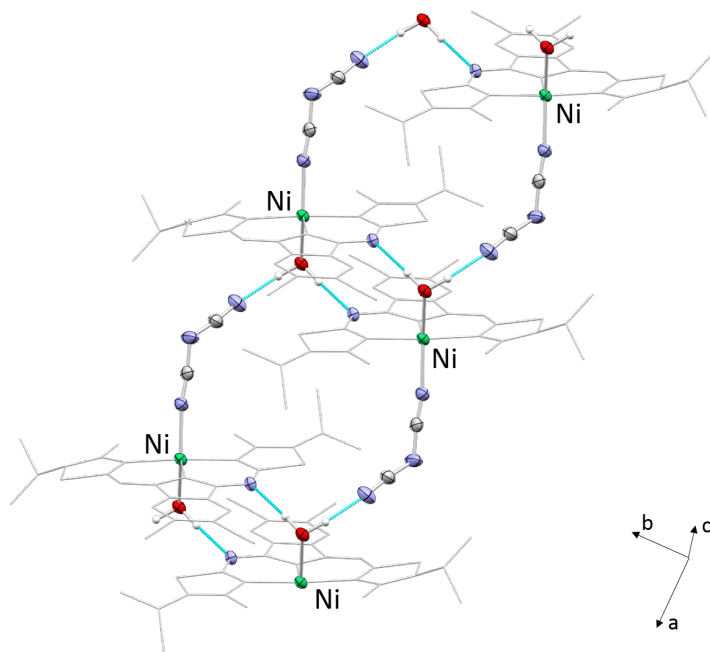


Abb. 4.6. Wasserstoffbrücken (türkis) in der Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{4Me5iPrBTI}(\text{CN}))(\text{dca})]$ (**105**). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Liganden in der *wireframe*-Darstellung gezeigt.

anderen Nickelkomplex **103** (144.06°), so dass vermutet werden kann, dass Nickel(II) eine stärker in Richtung quadratisch-planar verzerrte Koordinationsumgebung präferiert, gegenüber einer eher trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung für Kupfer(II). Dies deckt sich mit den auf Seite 74 angestellten Überlegungen im Hinblick auf die Elektronenkonfiguration der Metallionen. Der d^8 -Fall Nickel(II) ist häufig in oktaedrischen Umgebungen zu beobachten (vgl. auch Abschn. 3.2.1.3) und ist mit einem leeren d-Orbital ein Kandidat für Jahn-Teller-Verzerrungen. Vermutlich wird deshalb hier ein möglichst großer Winkel am Nickelzentrum angestrebt.

$[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{dca})]$ (**107**) und $[\text{Cu}(\text{4EtBPI})(\text{dca})]$ (**108**) kristallisieren beide polymer mit verbrückendem dca. Beide Strukturen enthalten nicht-kordinierende Lösungsmittelmoleküle, vermutlich Wasser und Methanol, die nicht verfeinert werden konnten und daher mit dem Programm *SQUEEZE* aus den Strukturen entfernt wurden. Die Qualität der Einkristalle von **107** wird zusätzlich durch die Kristallform beeinträchtigt: Die grünen, flachen Kristalle sind sehr dünn und verdreht, wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Dadurch ist die Ausrichtung des Kristalls auf dem Röntgendiffraktometer nicht eindeutig und die Reflexe erscheinen verbreitert, wodurch die Qualität der Kristallstruktur leidet.

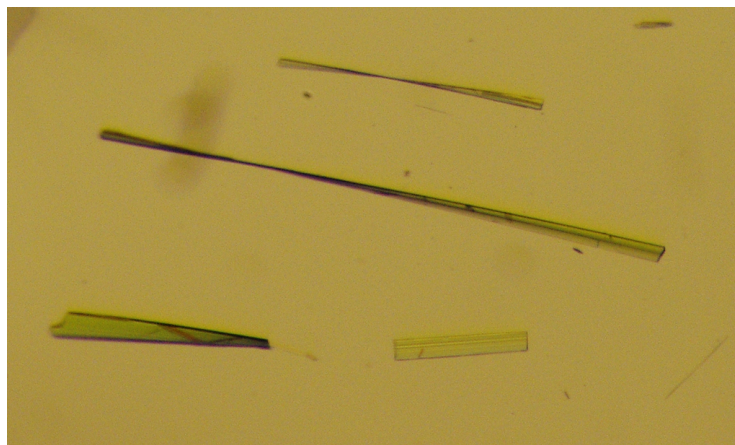


Abb. 4.7. Kristalle von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{dca})]$ (**107**) unter dem Mikroskop. Zu sehen ist die verdrehte Form der Einkristalle, die die Qualität der Kristallstruktur beeinträchtigt.

Die eindimensionalen Ketten liegen in der Kristallpackung von **108** mit parallel ausgerichteten, über dca verbrückten Kupferkomplexen entlang der a-Achse nebeneinander. Im Gegensatz dazu nehmen die Ketten in der Kristallpackung von **107** einen Winkel von 43.58° zueinander ein (bezogen auf die Rückgratebenen). Sie liegen ebenfalls in Richtung der a-Achse. Die unterschiedlichen Lagen der eindimensionalen Ketten zueinander sind in Abbildung 4.8 illustriert.

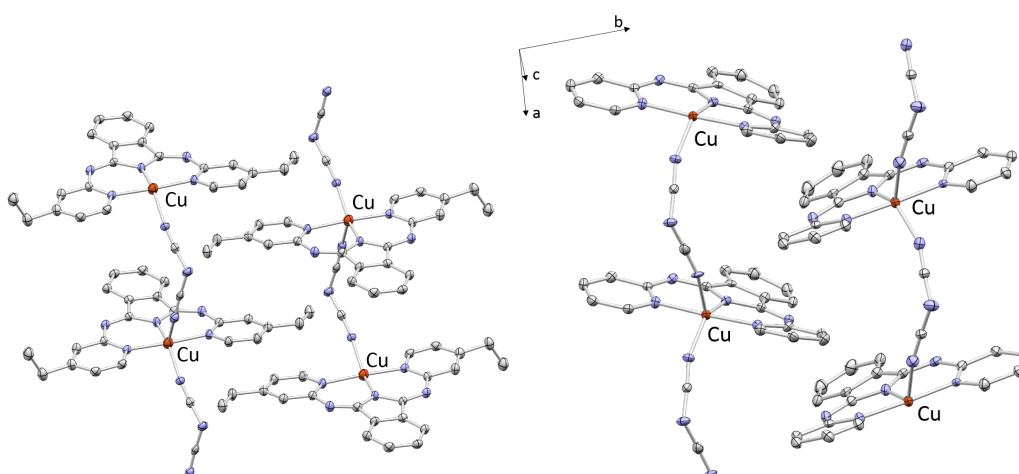


Abb. 4.8. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen. Links: von $[\text{Cu}(4\text{EtBPI})(\text{dca})]$ (**108**), Blick entlang der b-Achse; rechts: von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{dca})]$ (**107**).

Neben dem unterschiedlichen Winkel zwischen den Ketten fällt eine Schrägstellung der Heterocyclen innerhalb der BPI-Liganden in der Struktur von **107** auf, die in der Struktur von **108** deutlich weniger ausgeprägt ist. Die Ebenen durch die Pyridylreste (C_5N) stehen zu der jeweiligen Rückgratebene in **107** in Winkeln von 11.57° , 12.34° , 13.17° und 13.50° , gegenüber 6.38° und 9.70° in **108**, alle in jeweils unterschiedliche Richtungen. Möglicherweise rührt die stärkere Verkipfung der Heterocyclen in der Struktur von **107** daher, dass so $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Pyridinringen benachbarter Komplexe begünstigt werden. Eine andere Erklärung wäre der größere sterische Anspruch der Ethylgruppen in **108**, durch den die Pyridinringe dort mehr in der Kristallpackung festgelegt und weniger beweglich sind. Im übrigen sind identische Winkel $\angle N_{dca}-Cu-N_{dca}$ in den beiden Strukturen **108** und **107** festzustellen. Sie betragen 94.50° (**108**) bzw. 94.37° und 94.86° (**107**) und sind damit kleiner als die entsprechenden Winkel am Kupferatom in den Strukturen von **104** und **106** (mit tcm als Brückenligand). Auch zum Nickelkomplex mit dca als Brückenligand, **105**, besteht ein deutlicher Unterschied.

4.1.2 Dicyanidometallkomplexe, d^{10} -Wechselwirkungen in den Brückenliganden

Tab. 4.2. Überblick über die in dieser Arbeit per Röntgenstrukturanalyse charakterisierten BAI-Kupferkomplexe mit $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ und $Hg(CN)_2$.

Verbindung	Nr.	Raumgruppe	Verknüpfung	d^{10} -WW
$[Cu(BPP(Et)Cl)] \cdot Hg(CN)_2$	109	$P\bar{1}$	monomer	nein
$[(Cu(BPP(Et)))_2(Au(CN)_2)(DMF)_2][Au(CN)_2] \cdot DMF$	110	$C2/c$	dimer	nein
$[(Cu(myrbPI))_2(Au(CN)_2)][Au(CN)_2] \cdot MeOH$	111	$P1$	dimer	ja
$[(Cu(5MeBTI))_2(Ag(CN)_2)_2(H_2O)]_n$	112	$P2_1/c$	polymer ^a	ja
$[Cu(4MeBTI)(Ag(CN)_2)]_n$	113	$P2_1/c$	polymer	nein
$[Cu(BPI(Cl))(Ag(CN)_2)]_n$	114	$Iba2$	polymer	(ja) ^b
$[Cu(BPI)(Ag(CN)_2)]_n \cdot H_2O$	115	$C2/c$	polymer	ja
$[Cu(4MeBPI)(Ag(CN)_2)]_n$	116	$C2/c$	polymer	ja
$[Cu(BPP(Et))(Ag(CN)_2)]_n$	117	$P\bar{1}$	polymer	ja
$[Cu(BPI)(Au(CN)_2)]_n$	118	$P2_1/c$	polymer	ja
$[Cu(BPI)(Au(CN)_2)]_n \cdot H_2O \cdot DMF$	119	$P\bar{1}$	polymer	ja

^aNicht direkt Cu-Cu-verknüpft, sondern über die d^{10} -Wechselwirkungen des Brückenliganden, siehe Text. ^bZwei unabhängige Ketten in der Kristallstruktur, eine mit d^{10} -Wechselwirkungen, eine ohne. d^{10} -WW: d^{10} -Wechselwirkungen. Der jeweilige Brückenligand ergibt sich aus der Kurzbezeichnung der Verbindung.

4.1.2.1 $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Mit dem potentiellen Brückenliganden Quecksilberdicyanid ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) konnte eine Verbindung kristallisiert werden, $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et})\text{Cl})\cdot\text{Hg}(\text{CN})_2]$ (**109**). Darin findet jedoch keine Verbrückung durch $\text{Hg}(\text{CN})_2$ statt, der Kupferkomplex liegt in der Kristallstruktur monomer vor und enthält Chlorid als Gegenion.

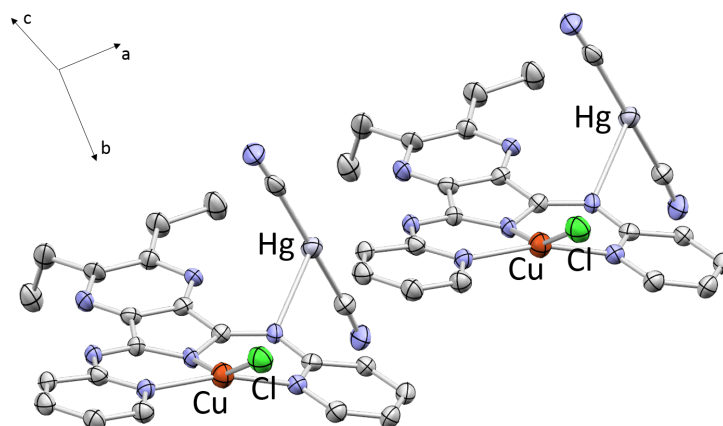


Abb. 4.9. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et})\text{Cl})\cdot\text{Hg}(\text{CN})_2]$ (**109**). Das Quecksilberatom wird von je zwei Imino- und zwei Pyrazinstickstoffatomen koordiniert.

Das Quecksilberdicyanid liegt neben den Kupferkomplexen und wird von zwei Imino- und zwei Pyrazinstickstoffatomen benachbarter Komplexe koordiniert. Dabei sind die Abstände zu einem Komplex kürzer als zum anderen: $d(\text{Hg}-\text{N}_{\text{im}}) = 2.774 \text{ \AA}$ und $d(\text{Hg}-\text{N}_{\text{pyrazin}}) = 2.953 \text{ \AA}$ versus $d(\text{Hg}-\text{N}_{\text{im}}) = 3.023 \text{ \AA}$ und $d(\text{Hg}-\text{N}_{\text{pyrazin}}) = 3.024 \text{ \AA}$ zum anderen Komplex.

Bis auf das kokristallisierte Quecksilberdicyanid entspricht **109** von den Konnektivitäten her $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Cl})]$ (**53**), dessen Kristallstruktur in Abschnitt 3.1.3.2 ab Seite 66 diskutiert wurde. Zwischen den beiden Strukturen **109** und **53** zeigen sich dennoch große Unterschiede. Zum einen beträgt der Cu-Cl-Abstand $d(\text{Cu}-\text{Cl})$ in der Struktur von **109** mit $2.285(5) \text{ \AA}$ etwas mehr als der in der Struktur von **53** mit $2.241(2) \text{ \AA}$ (vgl. Tab. 3.4). Auch die Auslenkung des Kupferatoms aus der Rückgratebene ist größer: 0.527 \AA in **109**, 0.343 \AA in **53**. Und schließlich weisen die Liganden in den beiden Strukturen unterschiedliche Abweichungen von der Planarität auf. In der Struktur von **53** sind beide Pyridinebenen um 9.24° zur Rückgratebene verkippt, wobei jeweils die Stickstoffatome der Pyridinringe über der Rückgratebene, also in Richtung der Auslenkung des Kupferatoms, zu liegen kommen. In der Struktur von **109** sind hingegen beide Pyridinringe in unterschiedliche Richtungen in Bezug auf die Rückgratebene gekippt, der eine um 9.44° , der andere um 13.06° .

Dass das Quecksilberdicyanid allein durch elektronische Einflüsse die Unterschiede in den beiden Strukturen verursacht, ist unwahrscheinlich. Eher verschiebt es durch seine Anwesenheit die an der Kristallpackung beteiligten Energien derart, dass für eine optimale Energiebilanz in beiden Fällen verschiedene Konformationen, Auslenkungen und Bindungslängen zustande kommen.

Die gekippten Pyridinringe in der Struktur von **109** können im übrigen auch als eine Schräglage des Ligandenrückgrats (statt der Pyridinringe) interpretiert werden, die durch Packungseffekte und mögliche $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen verursacht sein könnte. Diese Annahme wird unterstützt durch die unterschiedliche Ausrichtung der Ethylgruppen am Rückgrat in den beiden Strukturen: In **53** nehmen die Ethylgruppen eine koplanare Konformation bezüglich des Ligandenrückgrats ein, in **109** ist eine der beiden Ethylgruppen abgewinkelt.

Réau setzte Quecksilberdicyanid als Brückenligand analog zu Dicyanidoaurat(I) ein.^[48] Die Verbrückung gelang, doch im Unterschied zu der Verbindung mit Dicyanidoaurat beobachteten sie einen eher großen Abstand zwischen den Quecksilberatomen, so dass vermutlich keine d^{10} -Wechselwirkungen vorliegen.

4.1.2.2 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

Mit Dicyanidoaurat(I) als Brückenligand konnten in dieser Arbeit zwei dimere und zwei polymere Verbindungen kristallisiert werden. Zunächst werden in diesem Abschnitt die beiden Dimere vorgestellt, bevor die Polymere diskutiert werden. Die Vergleichsgrößen zu den diskutierten Kristallstrukturen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

$[(\text{Cu}(\text{myrBPI}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**111**) beinhaltet den chiralen Liganden myrBPI (**5**), der in dieser Arbeit enantiomerenrein verwendet wurde. Die Verbindung kristallisiert deshalb in der triklinen Raumgruppe *P*1. In der Molekülstruktur sind zwei $[\text{Cu}(\text{myrBPI})]^+$ -Fragmente über ein Dicyanidoaurat(I)-Anion miteinander verknüpft. Ein zweites, freies Dicyanidoaurat-Anion ist durch die attraktive d^{10} -Wechselwirkung der Goldatome daran gebunden. Alle $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten bilden eine über die Goldatome verknüpfte Kette mit abwechselnd Cu-gebundenen und freien Einheiten in *a*-Richtung. Ein ähnlicher Aufbau aus abwechselnd koordinierten und freien Dicyanidoaurat-Einheiten wurde von Colacio beschrieben.^[127] Der Abstand zwischen den Goldatomen ist in den dort diskutierten Strukturen mit 3.26(1) Å und 3.284(2) Å kürzer als der in **111** beobachtete von 3.3700(3) Å (Tab. 4.3), vermutlich wegen der im Vergleich zum myrBPI (in **111**) viel kleineren Liganden. Auch mit Dicyanidoargentat treten ähnliche Kettenstrukturen auf;^[128] in dieser Arbeit wurde Dicyanidoargentat jedoch nur in koordinierter Form beobachtet (Abschn. 4.1.2.3 ab S. 107).

Der Ligand erscheint in **111** stark gebeugt durch die Schräglage der Pyridinringe in Bezug auf das Isoindolin-Rückgrat (siehe Abb. 4.10). Dazu tragen vermutlich Packungseffekte bei: So ist unter anderem die klassische paarweise Anlagerung von BAI-Kupferkomplexfragmenten (vgl. S. 61) zwischen den dimeren Einheiten zu beobachten. Die Krümmung des Liganden erschwert wahrscheinlich auch die Koordination eines weiteren Dicyanidoaurat-Anions an das Kupferion, die zur Bildung eines Koordinationspolymers nötig wäre. Ob die Krümmung eine polymere Struktur verhindert oder ob sie eher eine Folge der dimeren Struktur und der Komplexpaar-Anordnung ist, bleibt offen.

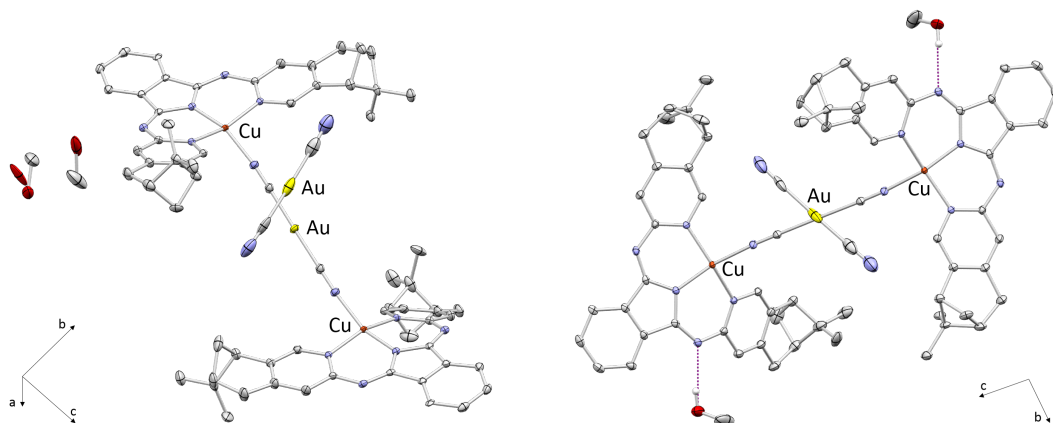


Abb. 4.10. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cu}(\text{myrBPI}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (**111**) inklusive kokristallisiertem Methanol. Rechts: Blick auf die Gold-Gold-Kette entlang der a -Achse, Wasserstoffbrückenbindungen von Methanol zu den Iminostickstoffatomen sind violett markiert.

$[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{DMF}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{DMF}$ (**110**) kristallisiert ebenso wie **111** als Gold(I)dicyanid-verbrücktes Dimer in der (nicht wie **111**) monoklinen Raumgruppe $C2/c$ in Stapeln in c -Richtung. Anders als in der Molekülstruktur von **111** werden die Kupferzentren durch je ein DMF-Molekül koordinativ abgesättigt, so dass jedes Kupferatom fünffach koordiniert ist. Zusätzlich enthält die Struktur ein weiteres DMF-Molekül sowie ein freies Dicyanidoaurat-Anion zum Ladungsausgleich. Beide liegen ungebunden in Lücken in der Kristallpackung (siehe Abb. 4.11, rechts): Der sehr lange Gold-Gold-Abstand von 7.02 Å stellt einen deutlichen Unterschied zu den Gold-Gold-Wechselwirkungen in der Struktur von **111** dar.

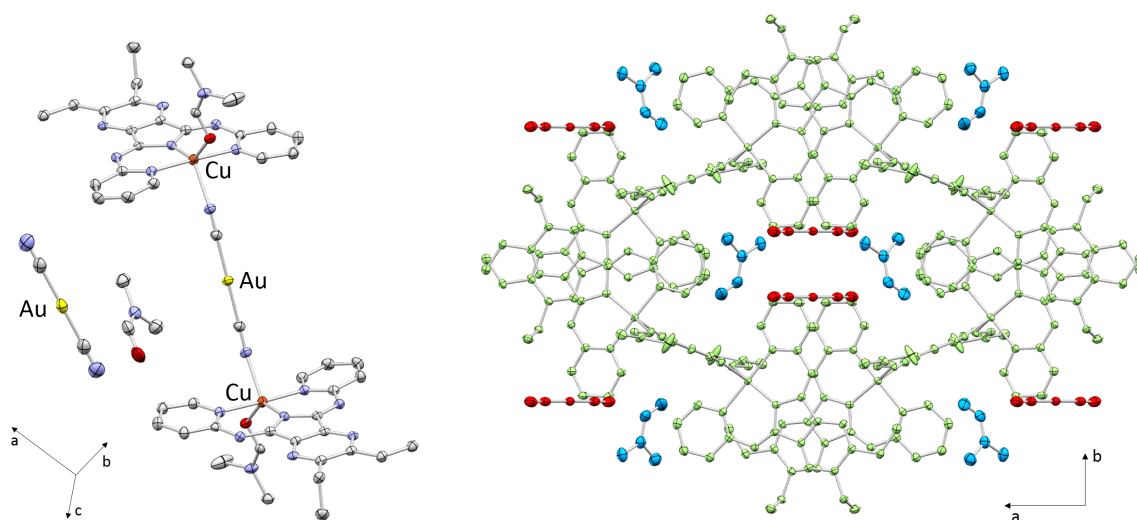


Abb. 4.11. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{DMF}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{DMF}$ (**110**). Rechts: Blick entlang der c -Achse, grün: Dimer, rot: freies Dicyanidoaurat(I), blau: freies DMF.

Auch mit diesem Liganden (BPP(Et), **16**) wäre die Bildung eines Koordinationspolymers denkbar, er ist dem in Koordinationspolymeren auftretenden BPI (**1**) strukturell recht ähnlich (siehe Struktur von **118**, nächster Abschnitt). Warum es hier zur Koordination von DMF statt eines weiteren Brückenliganden kommt, könnte elektronische Gründe haben, da ein wesentlicher Unterschied zwischen **16** und **1** im elektronenärmeren pyrazinbasierten Rückgrat des ersteren liegt.

[Cu(BPI)(Au(CN)₂)] (**118**) und [Cu(BPI)(Au(CN)₂)_n·H₂O·DMF (**119**) sind aus derselben Substanz hervorgegangen und enthalten gleich verknüpfte Kupferkomplexe mit Dicyanidoaurat(I) als Brückenligand. **118** kristallisiert gut reproduzierbar aus Methanol, **119** weniger gut reproduzierbar aus DMF. Die unterschiedliche Reproduzierbarkeit kann mit dem Gehalt an kokristallisiertem Lösungsmittel erklärt werden: **118** kristallisiert lösungsmittelfrei, während in der Struktur **119** Wasser und DMF kokristallisiert sind (Abb. 4.12).

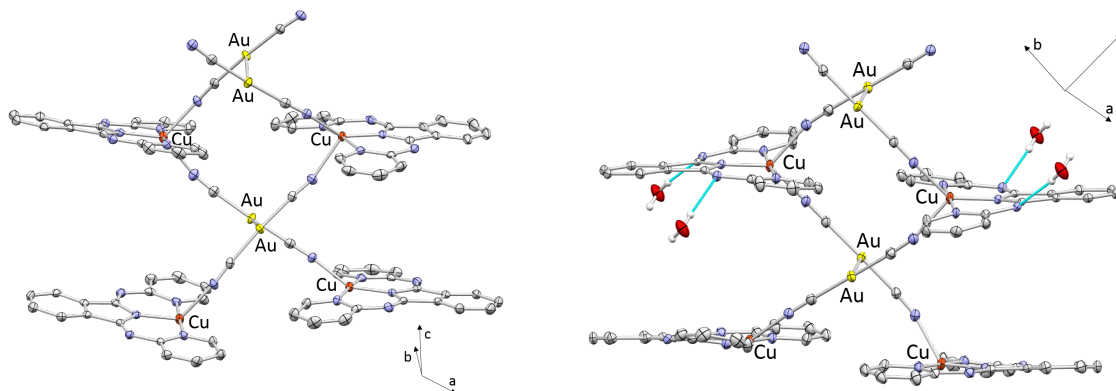


Abb. 4.12. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen. Links: von [Cu(BPI)(Au(CN)₂)] (**118**); rechts: von [Cu(BPI)(Au(CN)₂)_n·H₂O·DMF (**119**).

Die Kristallzusammensetzung von **119** hängt vermutlich vom Wassergehalt des DMF und der Luft ab. Außer im Lösungsmittelgehalt unterscheiden sich die beiden Strukturen wenig voneinander. Die Kupferkomplexe werden jeweils von Dicyanidoaurat zu eindimensionalen Ketten verbunden, wobei die Kupferzentren mit einem BAI-Liganden und zwei Brückenliganden fünffach koordiniert sind. Die eindimensionalen Ketten verlaufen entlang der c-Achse in **118** und entlang der ac-Diagonalen in **119**. Durch die d¹⁰-Wechselwirkungen der Goldatome der Brückenliganden liegen je zwei eindimensionale Ketten nebeneinander, so dass sich paarweise Zickzack-Ketten als Muster ergeben, die über die Goldatome verknüpft sind. Wie Tabelle 4.3 entnommen werden kann, ist der Gold-Gold-Abstand in **118** etwas kleiner als der in **119**. Die Winkel am Goldatom betragen in beiden Fällen annähernd 180°, und die Rückgratebenen der Liganden stehen beinahe parallel zueinander (vgl. ∠(intra), Tab. 4.3).

Leicht unterschiedlich sehen die Strukturen beim Blick entlang der eindimensionalen Ketten aus, wie in Abbildung 4.13 dargestellt ist. Die stärker überlappende Anordnung der Komplexe in der Struktur von **119** lässt sich mit dem kokristallisierten Lösungsmittel erklären. Einerseits werden die Komplexe durch das an die Iminostickstoffatome koordinierte Wasser zur Deckung angeordnet, zweitens liegt das kokristallisierte DMF in Hohlräumen, die im Fall ineinandergreifender Ketten wie in der Struktur von **118** nicht vorhanden wären.

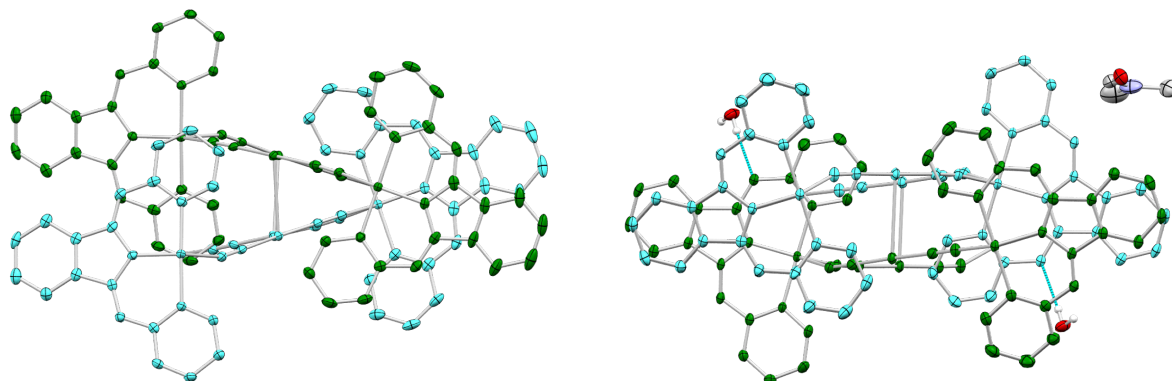


Abb. 4.13. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen zur Illustration der Packungsunterschiede. Links: **118**, Blick entlang der c-Achse; rechts: **119**, Blick entlang der ac-Diagonalen. Die einzelnen eindimensionalen Ketten sind zur Verdeutlichung unterschiedlich eingefärbt.

4.1.2.3 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

Mit Dicyanidoargentat(I) als Brückenligand konnten in dieser Arbeit sechs Kristallstrukturen von Koordinationspolymeren erhalten werden, von denen fünf Strukturen d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen enthalten (Tab. 4.2). Zunächst werden in diesem Abschnitt die drei Strukturen von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**115**), $[\text{Cu}(4\text{MeBPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**116**) und $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**117**) beschrieben, die einander ähnlich sind. Anschließend wird einzeln auf die Strukturen von $[(\text{Cu}(5\text{MeBTI}))_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**112**), $[\text{Cu}(4\text{MeBTI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**113**) und $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**114**) eingegangen, die ausgeprägtere individuelle Merkmale zeigen.

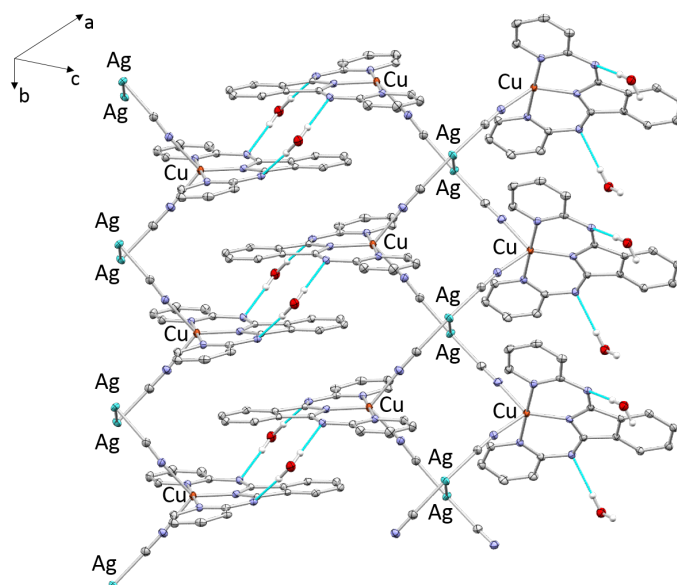


Abb. 4.14. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**115**). Wasserstoffbrückenbindungen sind türkis dargestellt.

$[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**115**), $[\text{Cu}(\text{4EtBPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**116**) und $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**117**) kristallisieren alle in eindimensionalen Ketten von über Dicyanidoargentat(I) verbrückten Kupferkomplexen, wobei die Ketten paarweise durch d^{10} -Wechselwirkungen der Silberatome der Brückenliganden miteinander verknüpft sind. In den Strukturen von **115** (Abb. 4.14) und **116** (Abb. 4.15) bildet das Kettenpaar eine Art helikal verdrehte Kordel, während die beiden Ketten in der Struktur von **117** (Abb. 4.16) in einem Zickzack-Muster nebeneinander liegen wie in den Strukturen von **118** und **119**. Der Kristall von **115** enthält kokristallisiertes Wasser, das an die Iminostickstoffatome koordiniert (Abb. 4.14). **116** kristallisiert lösungsmittelfrei. Im Kristall von **117** ist ebenfalls Lösungsmittel enthalten, das allerdings nicht zufriedenstellend beschrieben werden konnte und daher mit dem *SQUEEZE*-Programm aus der Verfeinerung ausgeschlossen wurde. Es ist zumindest anzunehmen, dass das in der Struktur von **117** enthaltene Lösungsmittel nicht wie in der von **115** an die Iminostickstoffatome koordiniert, da ansonsten eine unproblematischere Beschreibung zu erwarten gewesen wäre.

Die beiden Verbindungen **115** und **116**, die sich vom Ausgangskomplex her lediglich in einer Ethylgruppe an den Pyridinringen unterscheiden, kristallisieren in derselben Raumgruppe, $C2/c$, und mit ähnlichen Zellabmessungen: $a=23.1659(10) \text{ \AA}$, $b=7.4354(2) \text{ \AA}$, $c=22.2470(8) \text{ \AA}$, $\beta=99.021(4)^\circ$ (**115**) bzw. $a=25.3323(8) \text{ \AA}$, $b=7.9720(2) \text{ \AA}$, $c=22.8968(7) \text{ \AA}$, $\beta=109.707(3)^\circ$ (**116**). Das Koordinationspolymer **117**, dessen Ligand Ethylgruppen am Pyrazinrückgrat trägt, kristallisiert im Gegensatz dazu in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Hier stehen die Rückgratebenen der Liganden annähernd parallel zueinander ($\angle(\text{intra}) = 6.77^\circ$), während sie in den Koordinationspolymeren **115** und **116** stark gewinkelt sind (49.30° bzw. 74.24° , Tab. 4.3).

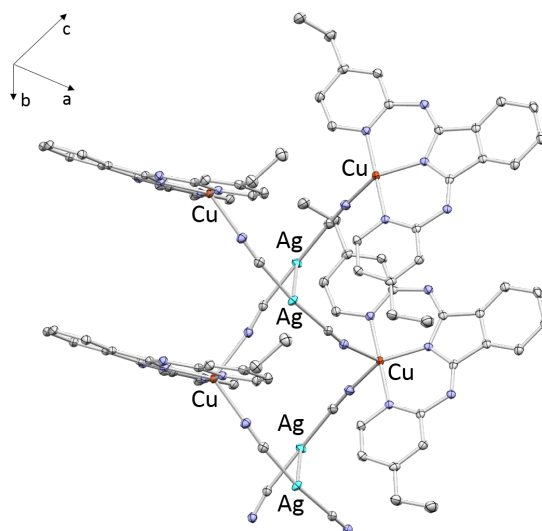


Abb. 4.15. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{4EtBPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**116**).

Ähnlich ausgeprägt ist in den diskutierten drei Strukturen die Krümmung des Brückenliganden Dicyanidoargentat, gemessen am Winkel $\angle(\text{C-M-C})$ (Tab. 4.3). Dieser Winkel beträgt in **115**, **116** und **117** zwischen 160° und 170° , was in Bezug auf die erwarteten 180° (Linearität) recht niedrig ist, also einer starken Krümmung entspricht. Der Silber-Silber-Abstand zwischen den Silberatomen der Brückenliganden in einem Kettenpaar liegt bei etwa 3 \AA (Tab. 4.3) und damit deutlich unter dem doppelten *van der Waals*-Radius von Silber, 3.4 \AA .^[54] d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen können daher als gesichert angesehen werden.

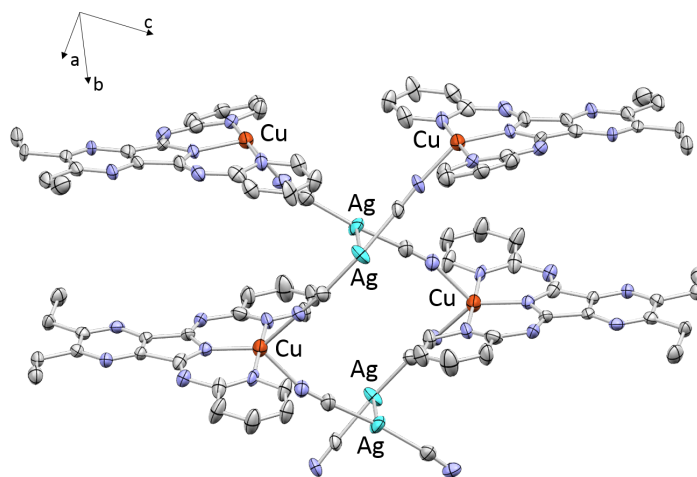


Abb. 4.16. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**117**). Kokristallisiertes Lösungsmittel wurde mit dem Programm *SQUEEZE* aus der Kristallstruktur entfernt.

Insgesamt ähneln sich die drei Koordinationspolymere **115**, **116** und **117** also in ihrem strukturellen Aufbau mit den paarweise verknüpften, eindimensionalen Ketten aus Kupferkomplexen, in der starken Krümmung des Brückenliganden und dem geringen Abstand der Silberatome. Unterschiede zeigen sich in der Anordnung der Kupferkomplex-Ketten (helikal verdreht versus Zickzackmuster nebeneinander) und in der Neigung der Komplexe in Bezug aufeinander. Helikale Ketten von Dicyanidoargentat-Polymeren wurden bereits von *Mak* beschrieben, der sogar zwei homochirale, zueinander enantiomere Strukturen derselben Verbindung erhalten konnte.^[129]

$[(\text{Cu}(\text{5MeBTI}))_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**112**) enthält, anders als die im letzten Abschnitt diskutierten Koordinationspolymere, keine Ketten aus über Dicyanidoargentat verbrückten Kupferkomplexen. Zwar sind über Dicyanidoargentat verbrückte Kupferkomplexe vorhanden, doch die Kette wird in der Kristallstruktur von **112** durch Wassermoleküle unterbrochen. Es ergeben sich Dimer-ähnliche Einheiten: Je zwei $[\text{Cu}(\text{5MeBTI})]$ -Fragmente sind über ein Molekül Dicyanidoargentat(I) verbrückt; an einem der beiden Kupferzentren ist ein weiteres Molekül Dicyanidoargentat koordiniert, dessen nicht-koordinierte Cyanogruppe allerdings zu einer Isonitrilgruppe umgewandelt ist; an das zweite Kupferzentrum koordiniert ein Molekül Wasser, welches Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Kupferkomplexen eingeht. Die polymere Struktur ergibt sich schließlich durch d^{10} -Wechselwirkungen eines Silberatoms aus dem verbrückenden Dicyanidoargentat-Molekül und eines Silberatoms aus dem einseitig koordinierten Cyanido-isonitridoargentatmolekül. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Ein sehr ähnlicher Aufbau eines Koordinationspolymers mit Kupfer und Dicyanidoargentat wird in einer aktuellen Publikation von *Costes* beschrieben (Komplex 3).^[130] Dort findet sich die Verknüpfung über ein doppelt und ein einfach koordiniertes Dicyanidoargentatmolekül wieder sowie die Besetzung einer Koordinationsstelle am Kupferatom durch ein Lösungsmittelmolekül (dort Methanol). Die Umwandlung einer Cyano- zu einer Isonitrilgruppe am Silberatom wird dort jedoch nicht beobachtet.

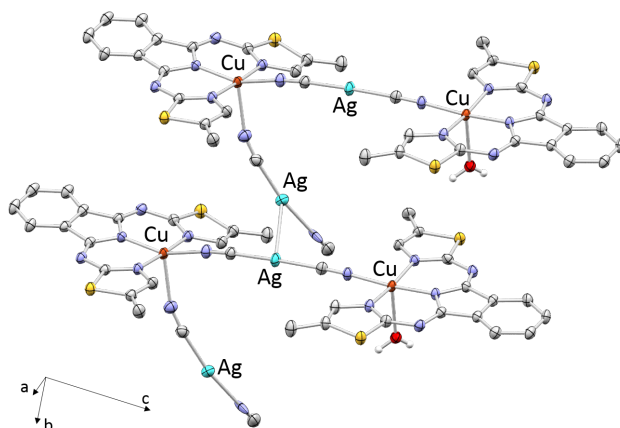


Abb. 4.17. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[(\text{Cu}(\text{5MeBTI}))_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**112**).

Vergleichbar mit den Strukturen von **111** und **110** stehen die quasi-dimer verknüpften Kupferkomplexe in der Struktur von **112** annähernd parallel zueinander. Zwischen den Ketten beträgt der Winkel zwischen den Rückgratebenen 48.83° , wobei ein an das Kupferatom koordiniertes Wassermolekül jeweils eine Wasserstoffbrücke zu einem parallel liegenden und einem gewinkelt liegenden benachbarten Kupferkomplex aufbaut (Abb. 4.18). Dieser Winkel ist wahrscheinlich eine Folge der Orbitalsymmetrie am Sauerstoffatom des Wassers, welches zwischen den Protonen einen Winkel von grob 120° anstrebt. Der Abstand zwischen den Silberatomen liegt mit $3.2142(4)$ Å noch immer unterhalb des doppelten *van der Waals*-Radius' von Silber, obwohl er deutlich länger ist als die Ag-Ag-Abstände in den Strukturen von **115**, **116** und **117** (Tab. 4.3). Der Brückenligand erscheint mit einem C-Ag-C-Winkel von $175.4(2)^\circ$ bei **112** weniger gekrümmt als in den eben genannten drei Strukturen. Auch in den dimeren Strukturen von **111** und **110** ist der Brückenligand annähernd linear (allerdings handelt es sich dort um Dicyanidoaurat(I)).

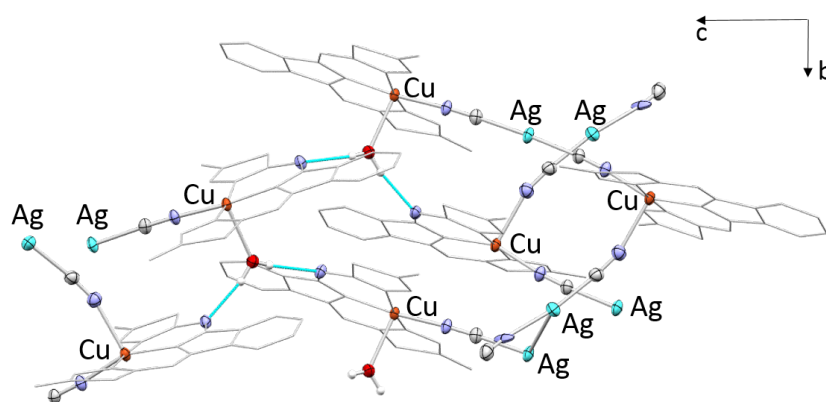


Abb. 4.18. Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen (türkis) in der Kristallstruktur von $[(\text{Cu}(\text{5MeBTI}))_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**112**). Die Liganden sind zur besseren Übersichtlichkeit in der *wireframe*-Darstellung gezeigt.

Die Umwandlung der nicht-koordinierten Cyanogruppe des Dicyanidoargentations konnte mit keiner anderen spektroskopischen Methode erfasst werden. Kristallographisch besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit der gezeigten Verteilung von Kohlenstoff und Stickstoff, doch ohne zusätzliche analytische Belege kann sie nicht als gesichert gelten. Das Phänomen tritt ausschließlich in der Struktur von **112** auf und es konnten keine Veröffentlichungen mit ähnlichen Beobachtungen gefunden werden. Als Grund für die Umwandlung der Cyanogruppe in eine Isonitrilgruppe werden elektronische Zustände vermutet, die jedoch ebenfalls nicht belegt werden konnten.

$[\text{Cu}(\text{4MeBTI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**113**) kristallisiert als einziges unter den Koordinationspolymeren ohne d^{10} -Wechselwirkungen des Brückenliganden. Die Kristallstruktur enthält polymere Ketten von über Dicyanidoargentat(I) verknüpften Kupferkomplexen, die sich so anlagern, dass die Ligandenrückgratebenen annähernd parallel zueinander liegen (Tab. 4.3, Abb. 4.19).

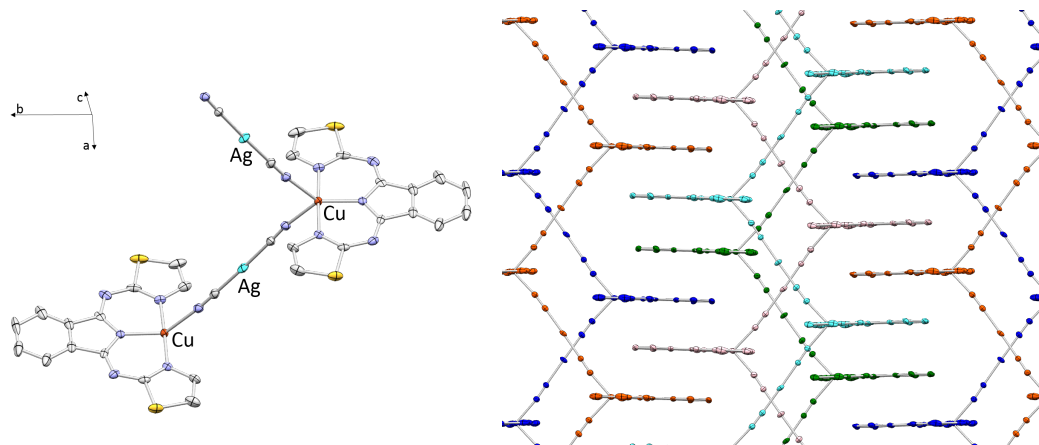


Abb. 4.19. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{4MeBTI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**113**). Links: Zwei Einheiten aus einer eindimensionalen Kette; rechts: Mehrfarbige Darstellung zur Verdeutlichung der Packung der eindimensionalen Ketten.

Der Abstand zwischen den Silberatomen des Brückenliganden beträgt über 4 Å, deutlich mehr als der doppelte *van der Waals*-Radius von Silber mit 3,4 Å. Der Brückenligand ist annähernd linear. Insgesamt ist die Kristallstruktur von **113** erstaunlich primitiv, in dem Sinn, dass wenig strukturbildende Elemente erkannt werden können. Wasserstoffbrücken, d^{10} -Wechselwirkungen und sterische Einflüsse von Substituenten treten hier nicht auf. Vermuteter maßgeblicher Faktor beim Aufbau der Kristallpackung und einziges Strukturmerkmal sind $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Liganden. Dafür sind die Liganden durch die nicht vorhandenen Substituenten, die eine Abweichung von der Planarität verursachen könnten, hervorragend geeignet. Bereits die Ausgangsverbindung, der Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{BTI})(\text{OAc})]$ (**56**), zeigte eine geringe Auslenkung des Kupferatoms aus der Rückgratebene des Liganden (vgl. Tab. 3.3 auf S. 62). Möglicherweise übersteigt der Energiegewinn durch die $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen die aus anderen Quellen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder d^{10} -Wechselwirkungen zu erwartenden Energiegewinne, wodurch es zu der vorliegenden Kristallstruktur kommt.

$[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**114**) kristallisiert als einziges Koordinationspolymer in der ungewöhnlichen, orthorhombischen Raumgruppe *Iba*2. Die Struktur besteht aus über Dicyanidoargentat verknüpften Kupferkomplexen und enthält dabei zwei unterschiedliche eindimensionale Ketten (Abb. 4.20). Eine der beiden Ketten baut über die Silberatome des Dicyanidoargentats d^{10} -Wechselwirkungen zu einer benachbarten Kette auf, so dass Kettenpaare wie in den Strukturen von **118**, **119** und **117** entstehen. Wie in Letzteren liegen die Ketten in einem Zickzackmuster nebeneinander, im Unterschied zu der gedrehten Anordnung in den Strukturen von **115** und **116**. In der anderen Kette existieren keine d^{10} -Wechselwirkungen. Die Kupferkomplexe in dieser Kette stehen in etwa orthogonal zu denen in der Kette mit d^{10} -Wechselwirkungen.

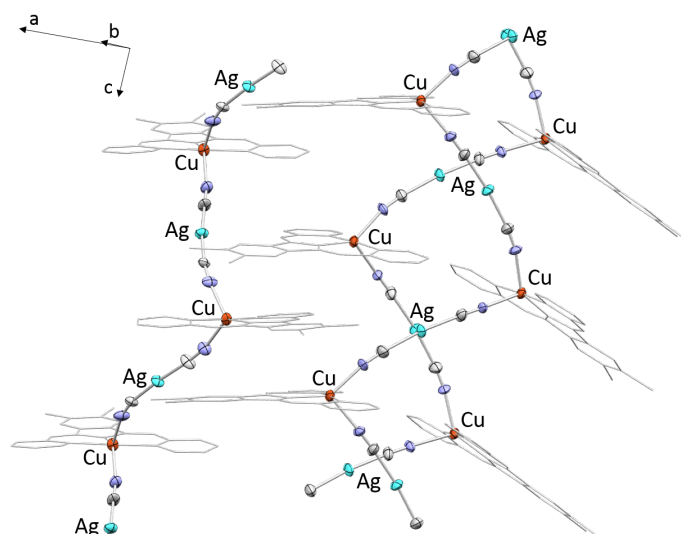


Abb. 4.20. Unterschiedliche eindimensionale Ketten in der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)]_n$ (**114**): mit und ohne d^{10} -Wechselwirkungen. Die Liganden sind zur besseren Übersichtlichkeit in der *wireframe*-Darstellung gezeigt.

Der Winkel am Silberatom, der die Krümmung des Brückenliganden veranschaulicht, nimmt Werte zwischen denen in den Strukturen von **115**, **116** und **117** und denen in den Strukturen von **112** und **113** an (Tab. 4.3). Die Neigung der Rückgratebenen zueinander liegt ebenfalls zwischen der in den genannten Strukturen. Die Kristallstruktur von **114** enthält kokristallisiertes Lösungsmittel, welches in den Hohlräumen in der Struktur liegt. Es konnte allerdings nicht zufriedenstellend beschrieben werden und wurde mit dem Programm *SQUEEZE* aus der Verfeinerung ausgeschlossen. Abbildung 4.21 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung, in der auch die Hohlräume zu erkennen sind.

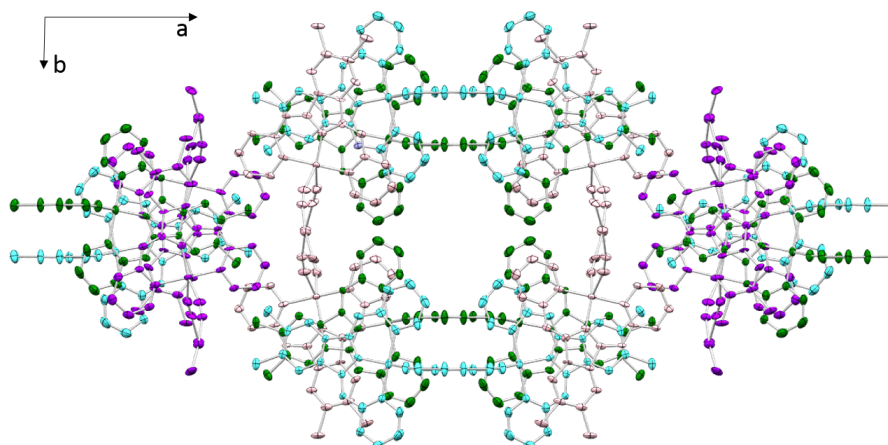


Abb. 4.21. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **114** zur Illustration der Kristallpackung. Die Ketten mit d^{10} -Wechselwirkungen sind türkis und grün, die ohne rosa und violett gefärbt.

Es ist zu erkennen, dass die eindimensionalen Ketten entlang der c -Achse ausgerichtet sind. Die Kettenpaare mit d^{10} -Wechselwirkungen liegen mit ihren Brückenliganden entlang der a -Achse, die einzelnen Ketten entlang der b -Achse.

4.1.2.4 Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie an **115** und **118**

Die schwache Bindung zwischen den Silber- bzw. Goldatomen in den Koordinationspolymeren mit Dicyanidoargentat bzw. -aurat könnte zu einer Absorption in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen führen. Aus der Lage der Absorption könnten Rückschlüsse auf die Bindungsstärke gezogen werden. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden Festkörper-UV/Vis-Spektren der polymeren Kupferkomplexe $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**115**) und $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Au}(\text{CN})_2)]$ (**118**) und zum Vergleich des monomeren Komplexes $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

Von Interesse ist vor allem der höherwellige Bereich ab 800 nm. Hier unterscheiden sich die Polymere deutlich vom Monomer: Es zeigt sich jeweils ein sehr breites Absorptionsmaximum bei 873 nm (**115**) bzw. 881 nm (**118**). Im Spektrum von **36** tritt in diesem Bereich kein Maximum auf. Zwischen 800 und 600 nm liegen in allen drei Spektren sehr breite und flache Absorptionsbanden. Insbesondere der monomere Komplex **36** absorbiert deutlich und zu kleineren Wellenlängen hin zunehmend. Dieses Verhalten wird im UV/Vis-Spektrum von **36** in Lösung nicht beobachtet. Im Bereich von 350 bis 600 nm zeigen die Spektren die für BAI-Komplexe typische Bandenstruktur (vgl. Kap. 3.1.1 ab S. 50). Die Absorptionsmaxima im Spektrum von **36** entsprechen allerdings nicht den in Lösung gemessenen.

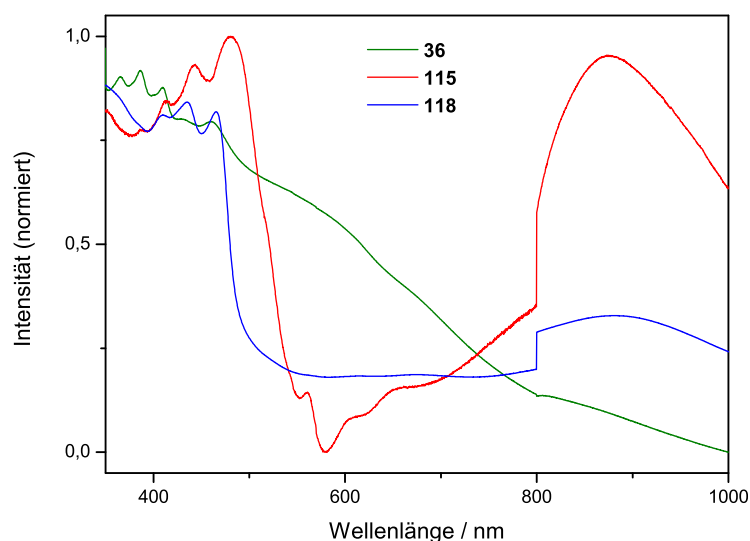


Abb. 4.22. Festkörper-UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**), $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**115**) und $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Au}(\text{CN})_2)]$ (**118**). Der Wechsel des Detektors bei 800 nm verursacht den Sprung in den Spektren.

Die breiten Absorptionsbanden bei 873 und 881 nm in den Festkörper-UV/Vis-Spektren der Polymere **115** und **118** sind möglicherweise auf die Silber-Silber- bzw. Gold-Gold-Wechselwirkungen zurückzuführen. Leider weisen die Messungen einige Unsicherheiten auf, die die Interpretierbarkeit der Spektren stark beeinträchtigen. Zum einen ist ein Wechsel des Detektors bei 800 nm unumgänglich und führt zu einem scharfen Sprung in den Spektren an dieser Stelle. Weiterhin sind die in Abbildung 4.22 gezeigten Spektren nur durch ein sensibles Zusammenspiel der Verdünnung der Probe mit Bariumsulfat, der Justierung der im Spektroskop enthaltenen optischen Bauteile und den Mess- und Hintergrundspektren-Parametern erhältlich. Dadurch ist die Messung stark fehleranfällig und kaum reproduzierbar. Schließlich sind im niedrigerwelligen Bereich der Festkörperspektren zwar Bandenstrukturen zu sehen, die denen in den UV/Vis-Spektren von BAI-Kupferkomplexen in Lösung ähneln. Jedoch entsprechen die Absorptionsmaxima nicht den in Lösung gefundenen, und ein ähnlicher wellenförmiger Kurvenverlauf wurde teilweise auch bei unzureichender Kalibration oder Justierung beobachtet. Die Bandenstruktur kann folglich nicht zur Einschätzung der Verlässlichkeit der Spektren dienen. Das führt dazu, dass auch die Banden im höherwelligen Bereich solange mit Vorsicht betrachtet werden müssen, bis die Spektren verlässlich reproduziert werden können. Wegen der Schwierigkeiten bei der Messung und weil keine Literaturstellen mit ähnlichen Untersuchungen zum Vergleich gefunden werden konnten, wurden keine weiteren Festkörper-UV/Vis-spektroskopischen Messungen durchgeführt.

4.1.2.5 Vergleich und Zusammenfassung

Zur Synthese von Koordinationspolymeren mit d^{10} -Wechselwirkungen wurden Quecksilber(II)dicyanid ($\text{Hg}(\text{CN})_2$), Dicyanidoargentat(I) ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$) und Dicyanidoaurat(I) ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$) als potentielle Brückenliganden eingesetzt. Damit konnten insgesamt acht polymere, zwei dimere und eine monomere Struktur erhalten werden. Quecksilberdicyanid koordiniert nicht an das Kupferatom, so dass der damit kristallisierte Kupferkomplex **109** im Einkristall monomer vorliegt. Der dimere (statt polymere) Aufbau der Verbindungen **111** und **110** mit Dicyanidoaurat lässt sich mit dem sterischen Anspruch des Liganden in **111** und mit der koordinativen Absättigung durch DMF in **110** erklären. Zwei weitere Verbindungen mit Dicyanidoaurat, **118** und **119**, kristallisieren polymer mit d^{10} -Wechselwirkungen der Goldatome. Eine entsprechende Wechselwirkung der Silberatome lässt sich in allen Kristallstrukturen mit Dicyanidoargentat bis auf die von **113** beobachten.

Tab. 4.3. Einige Vergleichsgrößen aus den in dieser Arbeit per Röntgenstrukturanalyse charakterisierten BAI-Kupferkomplexen mit $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Nr.	d(M-M) / Å	$\angle(\text{C-M-C}) / ^\circ$	d(M-CN) / Å	d(Cu-Cu) / Å	$\angle(\text{intra}) / ^\circ$
109 (monomer)	-	172.9(5)	2.056(7), 2.060(7)	-	-
110 (dimer)	7.016	179.4(2)	1.997(3), 1.997(4)	10.505	0
111 (dimer)	3.3700(3)	178.5(3), 179.1(2)	1.980(4), 1.988(4), 1.988(8), 1.991(8)	10.181	3.18
112	3.2142(4)	175.4(2)	2.053(4), 2.065(4), 2.066(4)	10.324	2.82
113	4.023	178.3(3)	2.061(6), 2.072(6)	10.681	3.23
114	3.235(3)	173.1(6), 173.5(6)	2.05(2), 2.08(2)	10.401, 10.429	6.31, 35.39
115	3.0382(3)	163.83(7)	2.086(2)	10.227	49.30
116	2.9780(3)	167.26(7)	2.082(2), 2.091(2)	10.228	74.24
117	2.9613(8)	160.1(3), 169.6(3)	2.026(6), 2.061(6), 2.067(6), 2.074(6)	10.229, 10.516	6.77
118	3.1055(2)	176.02, 177.45	1.985(3), 1.987(3), 1.989(4)	10.326, 10.567	8.04
119	3.2048(2)	178.3(2), 178.6(2)	1.975(3), 1.978(3), 1.983(3), 1.991(3)	10.361, 10.382	6.49

M = Hg, Ag, Au; d(M-M) = kürzester Abstand zwischen den Schwermetallatomen; $\angle(\text{C-M-C})$ = Winkel am Schwermetallatom des Brückenliganden; d(M-CN) = Bindungslänge des Schwermetallatoms des Brückenliganden zum Kohlenstoffatom der CN-Gruppe. d(Cu-Cu) = Abstand zwischen zwei durch einen Brückenliganden verknüpften Kupferatomen. $\angle(\text{intra})$ = Winkel zwischen den Rückgratebenen zweier durch einen Brückenliganden verknüpften Kupferkomplexe. **Grün:** Niedrigste Werte, **Rot:** Höchste Werte. Alle Strukturen mit Ausnahme der anderweitig gekennzeichneten sind polymer.

Der kleinste Ag-Ag-Abstand von 2.9613(8) Å in **117** und der kleinste Au-Au-Abstand von 3.1055(2) Å liegen deutlich unter den doppelten *van der Waals*-Radien von Silber bzw. Gold und bestätigen damit die Existenz von d^{10} -Wechselwirkungen. Die entsprechenden Abstände in den Kristallstrukturen ohne d^{10} -Wechselwirkungen, 4 bzw. 7 Å in **113** bzw. **110**, sind deutlich größer.

Beim Vergleich der Winkel $\angle(\text{C-M-C})$ am Schwermetallatom des Brückenliganden ($\text{M} = \text{Ag, Au, Hg}$) fallen generell kleinere Winkel in den Strukturen mit Dicyanidoargentat als in denen mit Dicyanidoaurat auf. Die kleinsten Winkel und damit die stärkste Krümmung finden sich in den Strukturen von **117** und **115**, der größte Winkel unter den Dicyanidoargentat-Polymeren fällt **113** zu, dem einzigen Polymer ohne d^{10} -Wechselwirkungen. Werden die Dicyanidoaurat-Verbindungen dazugenommen, werden die größten C-M-C-Winkel in den beiden Dimeren **111** und **110** beobachtet, dort ist das Dicyanidoauratmolekül annähernd linear.

Aus diesen kombinierten Beobachtungen ergibt sich, dass der Brückenligand in den Strukturen am wenigsten von der Linearität abweicht, in denen er von seiner Umgebung her am wenigsten festgelegt wird: In **113** und **110** wird der Brückenligand nicht durch d^{10} -Wechselwirkungen verzerrt, und in **111** findet die Wechselwirkung mit einem freien, nicht koordinierten zweiten Dicyanidoaurat statt.

Im Zusammenhang mit der in dieser Arbeit beobachteten Krümmung des Brückenliganden steht eine aktuelle Veröffentlichung von *Dasgupta*, in der Strukturen von Dicyanidoargentat- und Dicyanidoaurathaltigen Koordinationspolymeren in theoretischen Berechnungen miteinander verglichen werden.^[52]

Gegensätzlich zu den Beobachtungen in dieser Arbeit berichtet *Dasgupta*, dass Dicyanidoargentat rigider erscheint als Dicyanidoaurat, was er auf einen höheren Kovalenzanteil der Ag-CN-Bindungen des Silbers zurückführt. Eine Ursache dafür sind die bei Silber schwächeren relativistischen Effekte verglichen mit Gold. Daraus ergibt sich auch die geringere Größe des Goldatoms, die in kürzeren Bindungslängen $d(\text{M-CN})$ bei Gold als bei Silber resultiert (vgl. auch *Leznoff*^[51]). Diese finden sich auch in dieser Arbeit wieder (Tab. 4.3).

Die Kupfer-Kupfer-Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ zwischen jeweils zwei Kupferatomen, die durch einen Brückenliganden direkt miteinander verknüpft sind, sind in allen Fällen mit über 10 Å recht lang. Die Abstände sind in Tabelle 4.3 mit aufgeführt, weil sie zur Beurteilung der Möglichkeit magnetischer Wechselwirkungen zwischen den Kupferzentren von Interesse sind. Mit so großen Abständen wie den hier beobachteten kann allerdings keine magnetische Kommunikation zwischen den Kupferzentren erwartet werden.

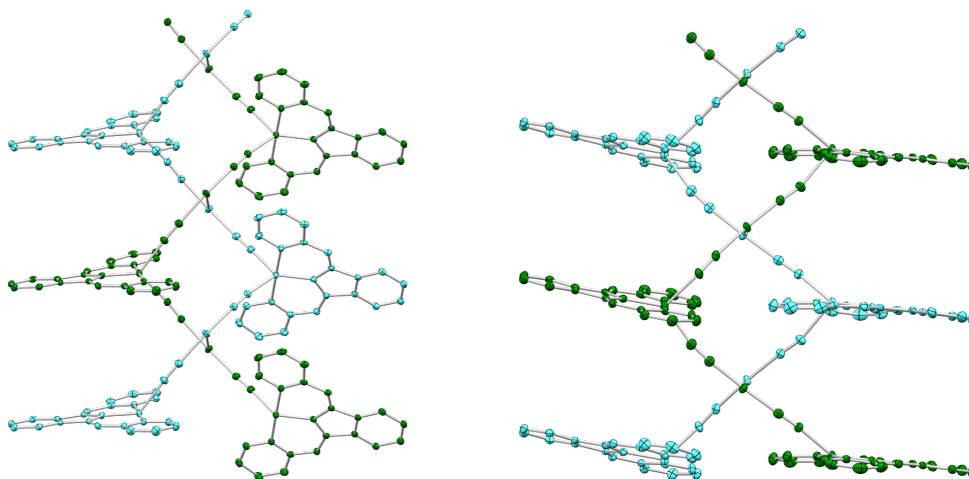


Abb. 4.23. Illustration der unterschiedlichen Kettenstruktur. Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **115** mit helikal verdrehter Kettenstruktur, kokristallisiertes Wasser ist nicht gezeigt; rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **118** mit Zickzackmuster nebeneinander liegender Ketten.

Mit dem Winkel $\angle(\text{intra})$ wurde die Neigung der Rückgratebenen zweier über einen Brückenliganden direkt miteinander verknüpfter Kupferkomplexe untersucht. In den meisten hier diskutierten Strukturen werden Winkel unterhalb von 10° beobachtet, was bedeutet, dass die verbundenen Kupferkomplexe jeweils annähernd parallel zueinander liegen. Möglicherweise begünstigt eine parallele Stellung $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Komplexen und wird daher bevorzugt eingenommen. Die größten Winkel finden sich in den beiden Dicyanidoargentat-Polymeren **115** und **116**, die sich durch eine helikal verdrehte Anordnung der eindimensionalen Kupferkomplex-Kettenpaare auszeichnen (Abb. 4.23). In diesen Strukturen zeigt auch der Winkel $\angle(\text{C-M-C})$ am Silberatom eine starke Spannung an. Erst die Neigung der Kupferkomplexfragmente, die dieser Spannung ein Stück weit ausweichen, ermöglicht vermutlich die helikale Kettenstruktur.

4.2 Acetat und Homologe

4.2.1 Acetat

Als einzige Koordinationspolymere in der Reihe der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen kristallisieren die Kupferkomplexe $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**52**), $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{MeEt}))(\text{OAc})]$ (**50**) und $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**120**) mit verbrückendem Acetation. Die Liganden sind sich sehr ähnlich. Alle drei besitzen Pyridinsubstituenten und Alkylsubstitution am Rückgrat: zwei Ethylgruppen am Pyrrolopyrazin- (BPP(Et) in **52**) oder am Isoindolinrückgrat (BPI(Et) in **120**) bzw. eine Methyl- und eine Ethylgruppe am Pyrrolopyrazinrückgrat (BPP(MeEt) in **50**). In den Kristallen der Koordinationspolymere sind die Kupferzentren jeweils über Acetationen zu eindimensionalen Ketten verbrückt, wobei die Komplexe ein sogenanntes Fischgrätenmuster bilden. Von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**52**) konnten zwei unterschiedliche Einkristalle röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Zu Struktur **52a** führte ein aus Dichlormethan und *n*-Hexan gewachsener Kristall, Struktur **52b** stammt von einem aus Acetonitril gewonnenen Kristall. In Abbildung 4.24 ist exemplarisch die polymere Kette von **52b** gezeigt.

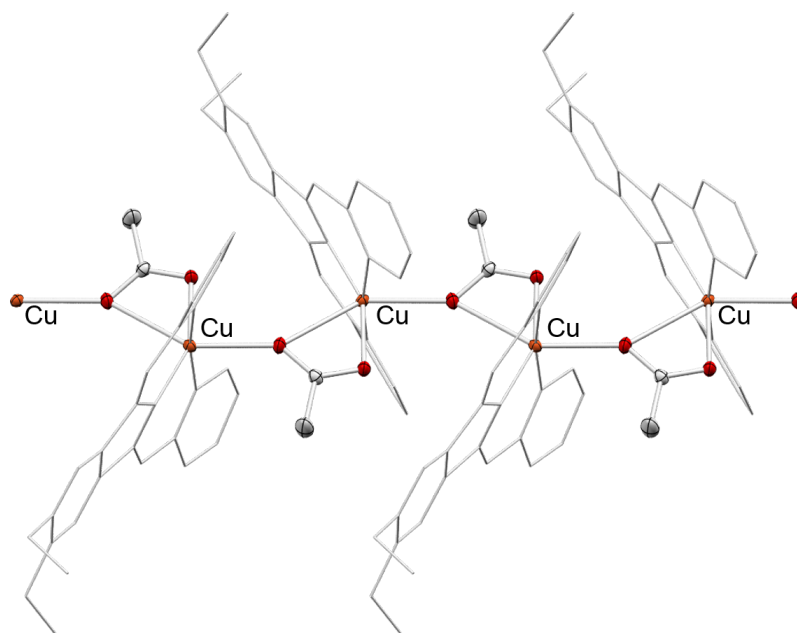


Abb. 4.24. Polymere Kette von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**52b**). Der Aufbau entspricht dem in den verwandten Koordinationspolymeren $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{MeEt}))(\text{OAc})]$ (**50**) und $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**120**).

Ein ähnliches Koordinationspolymer mit BAI-Kupferkomplex und verbrückendem Acetat wurde bisher nur von *Gade* berichtet.^[69] Dessen Struktur besteht aus monomeren und polymeren Kupferkomplexeinheiten mit dem unsubstituierten BTI-Liganden (in dieser Arbeit **19**). Der entsprechende Kupferkomplex [Cu(BTI)(OAc)] kristallisiert in dieser Arbeit monomer (vgl. Struktur von **56**, Abschn. 3.1.3.1 ab S. 60). In Tabelle 4.4 sind einige Vergleichsgrößen der vier eigenen Koordinationspolymere mit verbrückendem Acetat sowie des von *Gade* gefundenen aufgelistet.

Tab. 4.4. Vergleichsgrößen zu den in diesem Abschnitt diskutierten Kristallstrukturen von Koordinationspolymeren mit verbrückendem Acetat.

	52a	52b	50^a	120	[Cu(BTI)(OAc)] ^[69]
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
kokrist. LM	DCM	H ₂ O	(DCM) ^b	DCM	-
∠(inter) / °	80.36	70.67	78.20	76.14 ^c	70.92
Auslenkung Cu / Å	0.495 ^c	0.215	0.434	0.376 ^c	0.241
d(Cu-O _{1OAc}) / Å	2.008(8) ^c	2.013(2)	2.006(3)	2.006(4) ^c	2.079
d(Cu-O _{2OAc}) / Å	2.293(8) ^c	2.264(2)	2.266(2)	2.274(6) ^c	2.233
d(Cu-O _{3OAc}) / Å	2.605 ^c	2.626	2.595	2.618 ^c	2.541
d(Cu-Cu) / Å	4.697 ^c	4.637	4.647	4.691 ^c	4.560

^aVon dieser Verbindung existiert eine polymere (bb71bb) und eine monomere Kristallstruktur (bb71bbz). ^bKonnte nicht zufriedenstellend verfeinert werden und wurde mit dem Programm *SQUEEZE* aus der Struktur ausgeschlossen. ^cMittelwert. ∠(inter) ist der Winkel zwischen zwei in der polymeren Kette benachbarten Kupferkomplexen, bestimmt als der Winkel zwischen den Rückgratebenen. Für Details zu den Berechnungen siehe S. 61.

Tabelle 4.4 zeigt deutlich die Ähnlichkeiten der fünf Strukturen. Alle drei Cu-O-Abstände liegen jeweils im selben Bereich, ebenso wie die Cu-Cu-Abstände. Die Kupferkomplexfragmente nehmen entlang der polymeren Kette Winkel zwischen 70° und 80° zueinander ein, wobei in der Struktur **52b** und in der von *Gade* publizierten die mit Abstand kleinsten Winkel auftreten (70.76° und 70.92°). Es kann vermutet werden, dass das kokristallisierte Lösungsmittel einen Einfluss auf den Winkel ∠(inter) hat, da **52b** die einzige Struktur mit kokristallisiertem Wasser statt Dichlormethan ist und in der von *Gade* publizierten Struktur kein Lösungsmittel enthalten ist. Auch die Auslenkung des Kupferatoms ist in diesen beiden Strukturen kleiner als in den übrigen Strukturen. Insgesamt zeigen die über Acetat verbrückten Koordinationspolymere nicht annähernd die Strukturvielfalt der Koordinationspolymere mit anderen Brückenliganden (vgl. vorangegangene Abschnitte).

Angesichts der großen Zahl monomer kristallisierender Kupferkomplexe (Abschn. 3.1.2) stellt sich die Frage, welche Faktoren zu einer Acetatverbrückung und somit einem Koordinationspolymer führen. Zunächst muss dafür die Reproduzierbarkeit der Kristallisation evaluiert werden.

[Cu(BPP(Et))(OAc)] (**52**) kristallisierte in dieser Arbeit aus unterschiedlichen Lösungsmitteln, mit unterschiedlichen Kristallisationsmethoden und bei unterschiedlichen Temperaturen immer polymer, meist in der Struktur **52b** mit kokristallisiertem Wasser. Auch *Gade* berichtet, dass die teilweise polymere Struktur seines BTI-Kupferkomplexes [Cu(BTI)(OAc)] unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen auftritt.^[69] [Cu(BPI(Et))(OAc)] (**120**) konnte in dieser Arbeit nur einmal kristallisiert werden. Von [Cu(BPP(MeEt))(OAc)] (**50**) wurden jedoch aus drei identischen Kristallisationsansätzen zweimal die polymere Struktur und einmal die monomere erhalten. (Die monomere Struktur von **50** wurde bereits im Abschnitt 3.1.3.1 diskutiert.) Diese drei Kristallisationsansätze wurden zur selben Zeit parallel durchgeführt, mit denselben Lösungsmitteln, ähnlichen Konzentrationen und an demselben Standort. In diesem System scheinen sich folglich die strukturbildenden Einflüsse, die zu einer polymeren oder zu einer monomeren Struktur führen, in etwa die Waage zu halten, so dass sehr geringe Unterschiede in den Kristallisationsbedingungen den Ausschlag geben.

[Cu(BPP(MeEt))(OAc)] (**50**) ist am Rückgrat mit einer Methyl- und einer Ethylgruppe substituiert und scheint eine geringere Präferenz zur Kristallisation als Koordinationspolymer aufzuweisen als das mit zwei Ethylgruppen substituierte [Cu(BPP(Et))(OAc)] (**52**). Möglicherweise spielt die Substitution eine Rolle in der Entscheidung für eine monomere oder polymere Kristallstruktur. Um dies zu beurteilen, wurden einige Kupferkomplexe mit nur geringfügig veränderter Substitution gegenüber **50** und **52** hergestellt. Dabei handelt es sich um den zweifach methylsubstituierten [Cu(BPP(Me))(OAc)] (**49**), den mit einer Methyl- und einer *n*-Propylgruppe substituierten [Cu(BPP(MePr))(OAc)] (**51**) sowie um den an den Pyridinringen einfach methylsubstituierten [Cu(4MeBPP(Et))(OAc)] (**54**). Diese drei Kupferkomplexe kristallisieren monomer (vgl. Abschn. 3.1.3.1). Auch vergleichbare Komplexe mit Thiazol- statt Pyridinsubstituenten kristallisieren monomer, etwa [Cu(4MeBTP(Et))(OAc)] (**69**) und [Cu(4Me5iPrBTP(Et))(OAc)] (**70**) (Abschn. 3.1.3.1).

Daher wird vermutet, dass die Substitution, oder genauer, die sterische Form des Liganden den Ausschlag zur Kristallisation als Koordinationspolymer gibt. Nach dem soeben dargelegten Kenntnisstand aus dieser Arbeit kristallisieren nur solche Kupferkomplexe als Polymere, deren Liganden mindestens eine Ethylgruppe am Rückgrat besitzen sowie unsubstituierte Pyridinreste als Heterocyclen. Das von *Gade* publizierte Koordinationspolymer zeigt allerdings den weiteren Forschungsbedarf in diese Richtung, da es keine der genannten Bedingungen erfüllt und dennoch reproduzierbar polymer kristallisiert.

4.2.1.1 SQUID

Eine mögliche magnetische Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren entlang der eindimensionalen Kette in den acetatverbrückten Koordinationspolymeren sollte per SQUID-Magnetometrie belegt werden. Die Abkürzung SQUID steht für „supraleitende Quanteninterferenzeinheit“ (englisch *superconducting quantum interference device*).

Messprinzip

Kernstück eines SQUID-Magnetometers ist eine supraleitende Spule, in die die Probe in einer PVC-Kapsel eingebracht wird. Durch die Magnetisierung der Probensubstanz ändert sich das Magnetfeld um die Spule herum. Innerhalb der Spule muss der magnetische Fluss allerdings ein Vielfaches des magnetischen Flussquantums Φ_0 betragen. Um dies zu gewährleisten, wird bei Änderung des äußeren Magnetfelds ein Ringstrom in der Spule induziert, der den magnetischen Fluss in der Spule auf das nächste Vielfache von Φ_0 bringt. Daraus kann schließlich auf die magnetische Suszeptibilität χ der Probe geschlossen werden.

Die magnetische Suszeptibilität χ hängt mit der Kommunikation zwischen den magnetischen Zentren eines Materials zusammen. Liegen keine ungepaarten Elektronen vor, kann es zu keiner magnetischen Kopplung kommen, das Material ist diamagnetisch und die (sehr geringe) Suszeptibilität ist temperaturunabhängig. Sind ungepaarte Elektronen vorhanden, wie in den hier betrachteten Kupferkomplexen (Cu(II), d^9), können verschiedene Fälle unterschieden werden. Entweder sind die paramagnetischen Zentren so weit voneinander entfernt, dass keine magnetische Kommunikation stattfindet. Sie sind dann als isoliert zu betrachten und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität folgt dem *Curieschen* Gesetz:

$$\chi = C/T$$

mit der magnetischen Suszeptibilität χ , der Curie-Konstanten C und der Temperatur T . Zur Visualisierung wird häufig die grafische Darstellung von χ gegen T gewählt.

Oder die paramagnetischen Zentren liegen in geringer Entfernung voneinander, so dass ihre Spins koppeln können. Eine solche Kopplung kann auch durch Brückenliganden vermittelt werden und ist bei Schwefelatomen besonders bekannt. Dann kommt es zu Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus des Materials. Bei der ferromagnetischen Kopplung sind die Spins der paramagnetischen Zentren gleich ausgerichtet, bei der antiferromagnetischen Kopplung jeweils entgegengesetzt zueinander. Eine ferrimagnetische Kopplung beruht auf ungleich großen Spins und kann folglich bei identischen Metallzentren ausgeschlossen werden. Die ferro- und die antiferromagnetische Kopplung führen zu einer veränderten Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, die in den Spektren (beispielsweise χ gegen T) zu sehen ist.

Messung von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (52)

Um festzustellen, ob eine magnetische Kopplung der Kupferzentren in den acetatverbrückten Koordinationspolymeren vorliegt, wurde exemplarisch das Polymer $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (52) per SQUID-Magnetometrie untersucht. Die Messung wurde von *Priv.-Doz. D. Menzel* am Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig durchgeführt, die Auswertung von *Menzel* und *Prof. W. Brenig* am Institut für Theoretische Physik der TU Braunschweig. Das resultierende Spektrum in der Auftragung χ gegen T ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

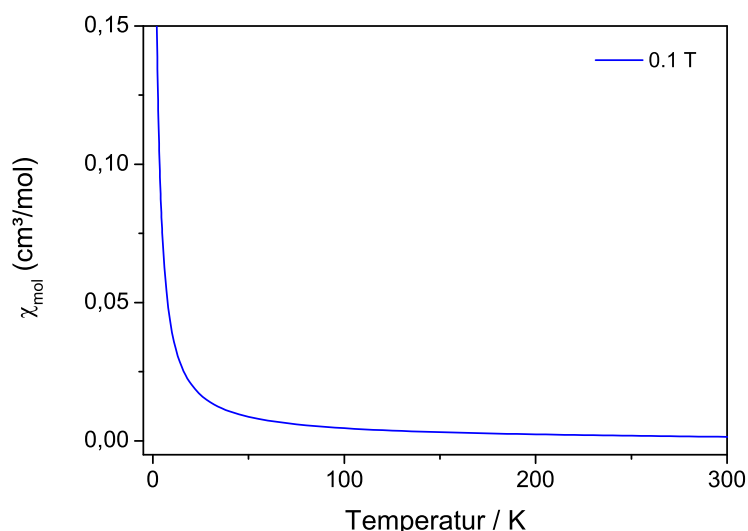


Abb. 4.25. Suszeptibilität von $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (52) als Auftragung χ gegen T bei 0.1 T.

Bei einer magnetischen Kopplung der Kupferzentren würde in diesem Fall von einer Spinkette gesprochen, da die Kupferzentren in eindimensionale Ketten angeordnet sind. Von einem Material mit Spinketten würde ein spezieller Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität erwartet, der in der Auftragung χ gegen T zu einem Maximum führen würde. Da in dem erhaltenen Spektrum kein Maximum sichtbar ist, ist die Existenz einer Spinkette unwahrscheinlich. Es könnte lediglich sein, dass das erwartete Maximum außerhalb des Messbereichs liegt. Um diese Möglichkeit abzudecken, wurde der bei 0.1 T erhaltene Kurvenverlauf in der Auftragung χ T gegen T angefitet. Als bester Fit wurde die Funktion

$$\chi = a \cdot (1/(4T) - J/(8T^2) + J^3/(96T^4) + 5J^4/(1536T^5) - 7J^5/(5120T^6) - 133J^6/(122880T^7))$$

mit $a = 1.96022$ und $J = 11.7753$ gefunden. Der Fit ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

Mit dieser Funktion kann rechnerisch ein Maximum in der Auftragung χ gegen T bei etwa 11.8 K ermittelt werden. Diese Temperatur liegt innerhalb des Messbereichs, es ist jedoch kein Maximum zu erkennen. Daraus wird geschlossen, dass in den acetatverbrückten Koordinationspolymeren keine Kommunikation zwischen den Kupferzentren in Form einer Spinkette stattfindet.

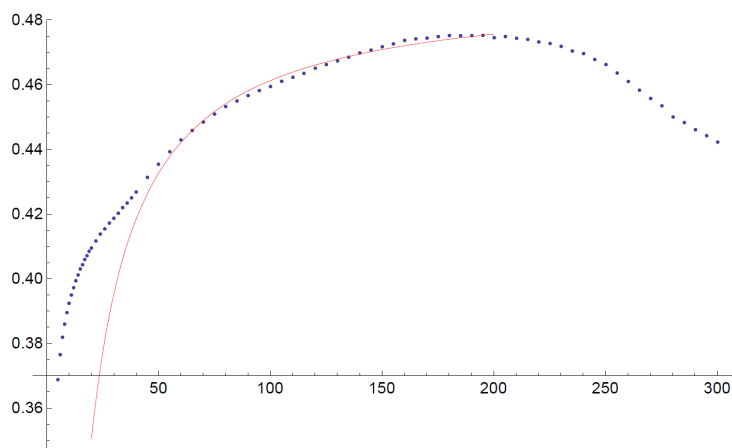


Abb. 4.26. Fit an die Kurve von χT gegen T von **52**.

4.2.1.2 Berechnung der Spindichteverteilung

Aus der Datenlage kann kein Hinweis auf eine Kopplung der Spins der Kupfer(II)-Zentren abgeleitet werden. Dies könnte in der Orientierung des SOMOs, also des Orbitals mit dem ungepaarten Elektron, begründet liegen. Für eine magnetische Kopplung müsste das SOMO entlang der Cu-O-Kette ausgerichtet sein. Um die Lage des Orbitals zu ermitteln, wurde die Spindichteverteilung in einem isolierten Komplex **52** per DFT berechnet. Die Rechnungen wurden von *Dr. K. Brandhorst* durchgeführt. Ausgehend von der Molekülstruktur von **52** wurden die Koordinaten eines Komplexes **52** sowie ein weiteres Molekül Essigsäure als Grundlage für eine Geometrieoptimierung verwendet. Anschließend wurde mit dem Funktional B3LYP/6-311G(d,p), Gaussian 09 die Spindichteverteilung für das System berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.27 dargestellt.

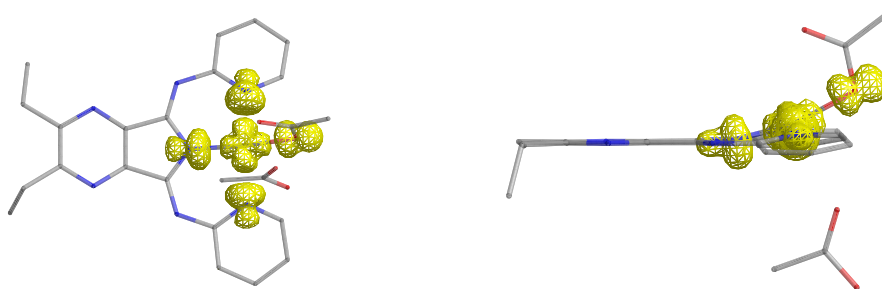


Abb. 4.27. Spindichteverteilung bei **52**, Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts), Visualisierung mit Chem3D.

Die Spindichte liegt fast vollständig in der Ligandenebene und auf dem dem Kupfer(II)atom näheren Sauerstoffatom des Acetations. Dieses Ergebnis bestätigt die Schlussfolgerung aus den SQUID-Untersuchungen. Für eine magnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Zentren wäre eine Spindichteverteilung senkrecht zur Ligandenebene vonnöten.

Dabei darf die Aussagekraft der theoretischen Berechnung nicht überschätzt werden. Dass sie nur ein begrenztes Bild der tatsächlichen Verhältnisse liefert, wird aus dem Vergleich der Bindungslängen in der Molekülstruktur von **52** mit denen in der geometrieoptimierten Berechnungsgrundlage deutlich: Die Cu-N-Abstände in der Molekülstruktur weichen um nicht mehr als 0.03 Å von denen in der geometrieoptimierten Fassung ab, doch ein deutlicher Unterschied besteht im Abstand des Kupfer(II)ions zum Sauerstoffatom des zweiten Acetations (in Abb. 4.27 unterhalb der Ligandenebene) mit 2.26 Å (Molekülstruktur) versus 2.7 Å (Geometrieoptimierung). Für aussagekräftigere Ergebnisse müssten die Nachbarmoleküle in die Rechnung mit einbezogen werden, was mit den vorhandenen Rechnerkapazitäten leider nicht möglich war.

4.2.2 Thioacetat und Dithioacetat

4.2.2.1 Synthese von Dithioacetat

Im Gegensatz zu dem im Handel als Kaliumsalz erhältlichen Thioacetat ist Dithioacetat im Labor aus Kohlenstoffdisulfid (CS₂) zugänglich. Dithioessigsäure ist unbeständig gegenüber Luftsauerstoff und wurde bereits im Jahr 1907 synthetisiert.^[131] Bei der Umsetzung der freien Säure mit einer wässrigen Tetraethylammoniumhydroxidlösung kristallisiert das lagerfähige Tetraethylammoniumdithioacetat aus.^[132]

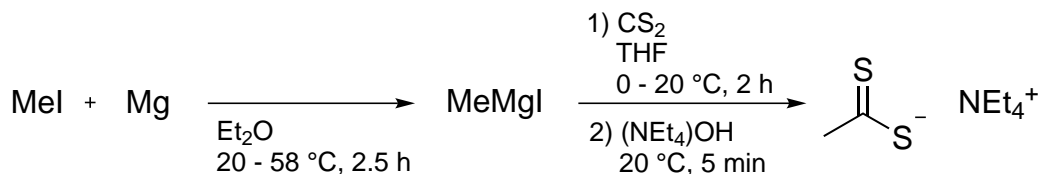


Abb. 4.28. Synthese von Tetraethylammoniumdithioacetat.^[132]

4.2.2.2 Kristallisationsversuche

Thioacetat

Versuche zur Darstellung und Kristallisation von Thioacetatderivaten von Kupfer(II)-BAI-Komplexen wurden nach zwei Ansätzen unternommen.

Einerseits sollte das Chloridion in **53** gegen Thioacetat ausgetauscht werden. Der bei der Reaktion entstandene dunkle Feststoff wurde zur Kristallisation in Dichlormethan, Methanol oder Acetonitril aufgenommen und im Fall von Dichlormethan zusätzlich mit *n*-Heptan überschichtet. Bei Raumtemperatur und –20 °C wurden neben einem amorphen, braunschwarzen Feststoff lediglich farblose bis schwach gelbe Kristalle erhalten, die sich als elementarer Schwefel (S₈) erwiesen.

Im zweiten Ansatz sollte in einer Eintopfsynthese aus dem freien Liganden **4**, Kupfer(II)chlorid, Kaliumthioacetat und Pyridin als Hilfsbase direkt der Kupfer(II)-BPI-Komplex mit Thioacetat als Gegenion generiert werden. Das Reaktionsgemisch nimmt zunächst eine dunkelgrüne Farbe an, die sich bis zu einem Gelbgrün aufhellt und anschließend über Orange zu Braun entwickelt. Aus diesem Farbverlauf kann vermutet werden, dass zwar zuerst ein Kupfer(II)-BPI-Komplex mit charakteristischer dunkelgrüner Farbe gebildet wird, dieser sich jedoch anschließend wieder zum freien Liganden **4** und nicht näher untersuchten Kupfersalzen zersetzt. Kristallisationsversuche aus Methanol bei Raumtemperatur ergeben neben amorphem, braunschwarzem Feststoff nur Kristalle des freien Liganden **4**.

Dithioacetat

Versuche zur Darstellung und Kristallisation von Dithioacetatkomplexen wurden analog zu den beschriebenen mit Thioacetat oben durchgeführt.

Der Anionenaustausch ausgehend von den Chloridkomplexen [Cu(BPI)(Cl)] **37**, [Cu(4EtBPI)(Cl)], [Cu(4EtBPI(CN))(Cl)] und vom Acetatkomplex [Ni(4MeBTI)(OAc)] (**86**) ergibt braune Feststoffe, deren UV/Vis-Spektren sich deutlich von denen der Ausgangsverbindungen unterscheiden. Zu sehen ist eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den kürzerwelligen Bereich sowie eine Intensitätsabnahme der Banden im Bereich von 420 bis 470 nm.

Die Verbindungen zersetzen sich innerhalb weniger Tage an Luft bzw. Luftfeuchtigkeit. Kristallisationsansätze, auch mit trockenen Lösungsmitteln in wasserfreier Atmosphäre (Exsikkator), bringen lediglich ölige oder krümelige dunkle Feststoffe hervor.

Eine Eintopfsynthese aus dem BTI-Liganden **21**, Nickel(II)chlorid und Tetraethylammonium-Dithioacetat unter Schlenk-Bedingungen ergibt ebenfalls einen braunen Feststoff. Kristallisationsversuche aus unterschiedlichen Lösungsmitteln führen jedoch nur zu öligen, dunklen Rückständen und zur Kristallisation des demetallierten Liganden **21**. Auch hier kann von einer stärkeren Affinität des Nickel(II)ions zum Dithioacetat als zum BTI-Liganden ausgegangen werden, so dass das Metallion vermutlich zugunsten des Schwefelliganden aus dem BTI-Liganden ausgebaut wird.

4.2.2.3 Berechnung der Spindichteverteilung

Da die Versuche zur Darstellung von Dithioacetatkomplexen weder einheitliche Verbindungen noch Einkristalle hervorbrachten, soll zumindest theoretisch abgeschätzt werden, ob die Zielverbindungen die gewünschte magnetische Kopplung zeigen würden. Dazu wird wie in 4.2.1.2 die Spindichteverteilung eines hypothetischen, zum Acetatkomplex analogen Dithioacetatkomplexes [Cu(BPP(Et))-(S₂Ac)] (**121**) mittels DFT berechnet. Wie in 4.2.1.2 wird ein isoliertes Molekül aus der Kristallstruktur von **52** als Grundlage verwendet, um ein Molekül Dithioessigsäure erweitert sowie statt der Sauerstoffatome Schwefelatome eingesetzt und nach der Geometrieoptimierung die Spindichteverteilung berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.29 dargestellt.

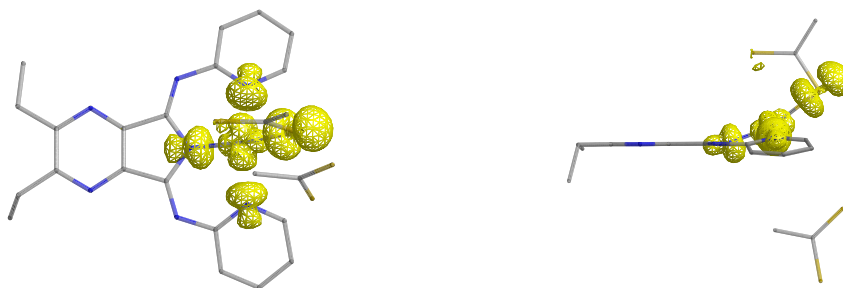


Abb. 4.29. Spindichteverteilung beim hypothetischen Dithioacetatkomplex **121**, Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts), Visualisierung mit Chem3D.

Die Spindichteverteilung des hypothetischen Dithioacetatkomplexes ist der des analogen Acetatkomplexes **52** sehr ähnlich. Auch hier verteilt sich die Spindichte hauptsächlich parallel zur Ligandenebene, mit geringen Anteilen an dem dem Kupfer(II)-Zentrum näheren Schwefelatom. Da auch hier keine Spindichte senkrecht zur Ligandenebene, also entlang der polymeren Kette, kalkuliert wird, kann davon ausgegangen werden, dass auch diese Verbindung keine magnetische Kopplung der Kupfer(II)-Atome zeigen würde.

Weiterhin fällt auf, dass sich das Schwefelatom des zweiten Dithioacetatmoleküls (unterhalb der Ligandenebene in Abb. 4.29) im Vergleich zu dem analogen Acetatmolekül bei **52** vom Kupfer(II)atom entfernt. Dies kann unter anderem auf die Größe, eventuell aber auch auf die Bindungseigenschaften des Schwefelatoms zurückgeführt werden. Daraus lässt sich mit der nötigen Vorsicht vermuten, dass die Bildung eines fünfbindigen Kupfer(II)-Ions im BPP-Komplex mit zwei Schwefeldonoren energetisch verhältnismäßig ungünstig ist, so dass aus diesem Grund kein vergleichbar bereitwilliges Kristallwachstum wie beim entsprechenden Acetatkomplex zu beobachten ist. Diese Schlussfolgerung kann jedoch in keiner Hinsicht als gesichert gelten, insbesondere, als bereits bei der Geometrieoptimierung des analogen Acetatkomplexes **52** ein deutlich verlängerter Cu-O-Abstand an der entsprechenden Position aufgefallen war (vgl. 4.2.1.2).

5 Doppelbrechung

5.1 Theoretischer Hintergrund

In Einkristallen sind Atome, Ionen oder Moleküle in einem regelmäßigen, meist periodischen Gitter angeordnet. Moleküle nehmen dabei feste Positionen und Ausrichtungen zueinander ein, anders als beispielsweise in einer Lösung oder in einer Schmelze, in der Moleküle in allen denkbaren Ausrichtungen vorliegen. Diese hohe Ordnung in Einkristallen beeinflusst deren makroskopische Eigenschaften unter anderem im Bereich der Optik, der Leitfähigkeit und des Magnetismus' entscheidend. Eine makroskopische Eigenschaft, die erst durch eine regelmäßige Anordnung der Moleküle zustande kommt, ist die Doppelbrechung. Bei diesem optischen Phänomen wird ein Lichtstrahl beim Durchgang durch einen doppelbrechenden Kristall verdoppelt, so dass zwei Lichtstrahlen aus dem Kristall austreten: Ein durch einen doppelbrechenden Kristall betrachtetes Bild erscheint doppelt.

Ein doppelbrechendes Material besitzt keinen einheitlichen Brechungsindex, sondern dieser hängt von der Richtung und Polarisierung des einfallenden Lichtes ab. Nur bei bestimmten Winkeln des einfallenden Lichts in Bezug auf das Kristallgitter ist ein von der Polarisierung unabhängiger Brechungsindex zu beobachten. Diese Richtung wird im Kristall als „optische Achse“ bezeichnet. Sie ist materialspezifisch, wobei sowohl Materialien mit einer („uniaxial“) als auch solche mit zwei optischen Achsen („biaxial“) vorkommen. Ein in einem anderen Winkel auf den Kristall treffender Lichtstrahl wird beim Durchtritt durch den Kristall in zwei Lichtstrahlen aufgespalten. In Bezug auf die optische Achse werden die aufgespaltenen Lichtstrahlen als „ordentlicher“ und „außerordentlicher“ Strahl klassifiziert. Das elektrische Feld des ordentlichen Strahls schwingt senkrecht zu der aus der optischen Achse und dem einfallenden Lichtstrahl aufgespannten Ebene, das des außerordentlichen Strahls schwingt in dieser Ebene. Die beiden Lichtstrahlen erfahren unterschiedliche Brechungsindizes n , die sich direkt aus den unterschiedlichen Lichtgeschwindigkeiten v der Strahlen im Kristall ergeben:

$$n_{ao} = c/v_{\parallel} \quad (5.1)$$

$$n_o = c/v_{\perp} \quad (5.2)$$

Hierbei sind n_{ao} und n_o die Brechungsindizes des außerordentlichen (ao) und ordentlichen (o) Strahls, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und v_{\parallel} und v_{\perp} die Lichtgeschwindigkeiten parallel bzw. orthogonal zu der aus der optischen Achse und der Einfallsrichtung des Lichtes aufgespannten Ebene im Kristall.

Als Doppelbrechungswert Δn ist deren Differenz definiert:

$$\Delta n = n_{ao} - n_o \quad (5.3)$$

Biaxiale Materialien besitzen drei verschiedene Doppelbrechungswerte Δn , von denen experimentell allerdings meistens nur einer zugänglich ist.

Der Hintergrund der Doppelbrechung auf molekularer Ebene ist die unterschiedliche Interaktion des Lichts mit den anisotrop gelagerten Molekülen im Kristall in verschiedenen Raumrichtungen. Ein natürlich vorkommender doppelbrechender Kristall ist Calcit oder Kalkspat, wegen seiner doppelbrechenden Eigenschaften auch Doppelspat genannt. Calcit ist Calciumcarbonat mit der Summenformel CaCO_3 ; die optischen Eigenschaften des Materials werden von den planaren Carbonationen (CO_3^{2-}) hervorgerufen. Diese ordnen sich in der Kristallstruktur parallel in Ebenen an, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist.

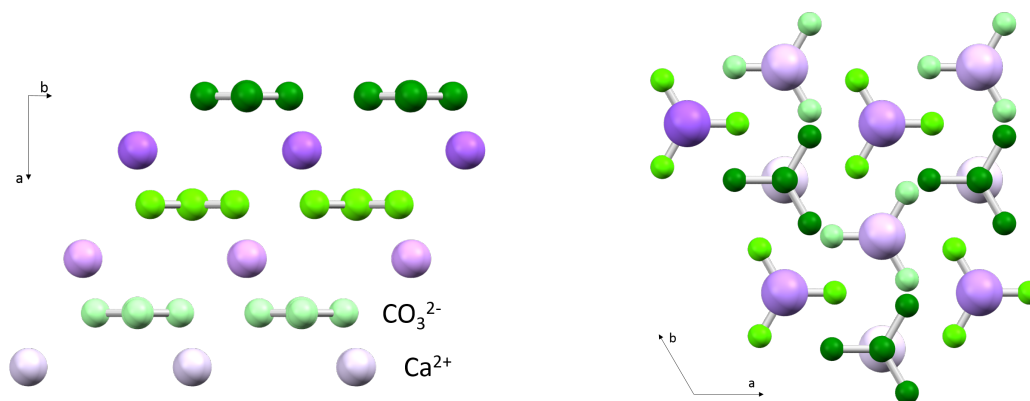


Abb. 5.1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Calcit (CaCO_3).^[133] Links: Schichtweise Anordnung von abwechselnd Ca^{2+} - (violett) und CO_3^{2-} -Ionen (grün). Rechts: Blick senkrecht auf drei Schichten.

Nachdem der in den Kristall einfallende Lichtstrahl in zwei orthogonal zueinander polarisierte Strahlen aufgeteilt wurde, interagiert jeder dieser Strahlen in seiner Polarisationssebene mit den Carbonationen. Die planaren Ionen weisen in ihrer Ebene eine viel höhere Polarisierbarkeit auf als senkrecht dazu. Diese ist die molekulare Ursache des Brechungsindex: Je höher die Polarisierbarkeit, umso mehr Interaktion mit dem Licht findet statt, umso stärker wird dieses verlangsamt und umso höher ist wiederum der Brechungsindex. Folglich erfährt das Licht einen höheren Brechungsindex, wenn seine Polarisationssebene parallel zur Carbonatebene liegt, und einen niedrigeren, wenn sie senkrecht darauf steht.

5.2 Methode

Der Doppelbrechungswert eines Einkristalls wird durch den Vergleich mit einem Einkristall, dessen doppelbrechende Eigenschaften quantitativ erfasst sind („Kompensatorkristall“), ermittelt. Der zu vermessende Einkristall E wird unter einem Mikroskop zwischen gekreuzte Polarisationsfilter platziert und entlang seiner optischen Achse ausgerichtet. Wird nun auch der bekannte Kompensatorkristall K in den Strahlengang eingebracht, ist auf E ein Interferenzmuster aus farbigen Linien zu sehen. K ist in eine spezielle Fassung eingebaut, die „Berek-Kompensator“ genannt wird und in der er manuell gekippt werden kann. Dabei bewegt sich das Interferenzmuster auf E . Die Messung läuft nun so ab, dass K so weit gekippt wird, bis eine schwarze Interferenzlinie auf E zu sehen ist, die der Interferenz 0. Ordnung entspricht. An dieser Stelle wird der Winkel, um den K gekippt wurde, abgelesen und die Prozedur in die andere Richtung wiederholt (d. h. K wird nacheinander zu beiden Seiten gekippt, um verlässlichere Messwerte zu erhalten). Anschließend kann aus diesem Winkel anhand einer Kalibrationstabelle der Doppelbrechungswert berechnet werden. Dieser hängt noch von der Dicke des vermessenen Kristalls ab, die ebenfalls unter dem Mikroskop mit einer geeigneten Software bestimmt wird. Das Messprinzip beruht also darauf, die doppelbrechende Wirkung von E mit Hilfe von K genau aufzuheben.

5.3 Ergebnisse

Die Doppelbrechungswerte der beiden Koordinationspolymere $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Au}(\text{CN})_2)]$ (**118**) und $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**115**) wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tab. 5.1. In mehreren Messungen ermittelte Doppelbrechungswerte Δn der Koordinationspolymere **115** und **118**.

Verbindung	Δn , Messung Nr.						robuster Median
	1	2	3	4	5	6	
115	0.499	0.532	0.577	0.588	0.739		0.58(12)
118	0.552	0.677	0.717	0.793	0.810	0.830	0.74(13)

Die Berechnung des robusten Medians sowie die Abschätzung dessen Unsicherheit erfolgten nach ISO 13528:2015, Annex C (Algorithm A). Angegeben ist die erweiterte Unsicherheit, wobei der Erweiterungsfaktor k mit dem *Student'schen* t -Faktor abgeschätzt wurde. Verwendet wurden $k = t(0.95; 4) = 2.78$ für **115** und $k = t(0.95; 5) = 2.57$ für **118**.

Vergleichswerte zur Einschätzung der hier erhaltenen Ergebnisse sind rar. Wie bereits erwähnt, erfordert die Messung der Doppelbrechung ein spezielles Mikroskop und gehört daher nicht zur Standardanalytik. Doppelbrechende Eigenschaften finden sich im übrigen auch in Flüssigkristallen und dünnen Filmen und werden in solchen häufiger untersucht. Zum tatsächlichen Einsatz in u. a. optischen Bauteilen kommen hauptsächlich anorganische Materialien mit Doppelbrechungswerten von maximal $\Delta n = 0.2$: beispielsweise Quarz ($\Delta n = 0.009$), Aluminiumoxid ($\Delta n = 0.027$) oder Calcit ($\Delta n = 0.172$).^[152]

Berichte über Doppelbrechung bei Koordinationsverbindungen sind dagegen selten. Zu nennen sind hauptsächlich die Arbeiten von *Leznoff* sowie einzelne Veröffentlichungen von *Fromm* und *Janiak*. *Janiak* synthetisierte ein Koordinationspolymer mit Silber als einziger metallischer Spezies und einem Poly(pyrazolyl)boratliganden, das eine Doppelbrechung von $\Delta n = 0.105(5)$ zeigt.^[148] Von *Fromm* stammt eine Reihe von Doppelbrechungswerten von verschiedenen Natrium-Kronenether-Komplexen, die alle unter $\Delta n = 0.02$ liegen.^[149] Deutlich höhere Werte erreicht *Leznoff* mit diversen Koordinationspolymeren, die am ehesten mit den in dieser Arbeit untersuchten Koordinationspolymeren verglichen werden können. Mit Dicyanidoaurat-verbrückten Mangan- und Bleikomplexen erhält er Doppelbrechungswerte zwischen 0.26 und 0.38,^[151] mit Dicyanidoaurat-verbrückten Lanthanoidkomplexen sogar Werte von bis zu 0.57,^[150] jeweils mit einem planaren, BAI-ähnlichen Ligandensystem. Hieraus ergibt sich, dass die in dieser Arbeit erhaltenen Doppelbrechungswerte trotz ihrer hohen Unsicherheit als hoch einzustufen sind. Als Ursache für die beobachteten hohen Werte kommen mehrere Aspekte in Frage. Vorteilhaft könnte sich die parallele Ausrichtung der planaren BAI-Liganden in der Kristallstruktur auswirken, durch die sich anisotrope Polarisierbarkeiten der Komplexfragmente addieren statt auslöschen. Auch die Gold-Gold- bzw. Silber-Silber-Paare sind in der Kristallstruktur so ausgerichtet, dass sich die Polarisierbarkeit der Elektronenwolke in der jeweiligen Metall-Metall-Achse in Summe nicht auslöscht; somit kommen auch die Schweratome der Brückenliganden als Ursache für eine hohe Doppelbrechung in Frage. Und schließlich spielt die Lage der Koordinationspolymere in Bezug auf die Kristallachsen eine entscheidende Rolle, wie *Leznoff* zeigen konnte.^[66] Für eine umfassende Analyse der Einflussfaktoren sind jedoch noch weitere Doppelbrechungsmessungen an verwandten Systemen nötig.

5.3.1 Fehlerdiskussion

Die große Schwankungsbreite der Doppelbrechungs-Messwerte ist nicht zu übersehen (Tab. 5.1). Daher werden an dieser Stelle die Schwierigkeiten bei der Messung aufgelistet und kurz erläutert.

- Mangelnde Erfahrung in der Durchführung der Messungen
- Breite der schwarzen Linie im Interferenzmuster
- Uneinheitliche Dicke des Kristalls
- Ungenauigkeit der Software zur Bestimmung der Dicke des Kristalls

Leider steht der Arbeitsgruppe kein eigenes zur Messung von Doppelbrechung ausgestattetes Mikroskop zur Verfügung. Die Messungen wurden während eines Forschungsaufenthaltes in der Arbeitsgruppe von *Prof. Leznoff* an der *Simon Fraser University* in Burnaby, Kanada, durchgeführt. Während des zeitlich begrenzten Aufenthalts war nur eine notdürftige Einarbeitung in die Messmethode möglich, weshalb mangelnde Erfahrung in der Durchführung der Messungen als eine Ursache für die stark unterschiedlichen Messwerte zu nennen ist.

Wie bereits erwähnt (vgl. Abschn. 5.2), wird der zur Berechnung des Doppelbrechungswertes verwendete Kippwinkel des Kompensatorkristalls K durch die Positionierung einer schwarzen Interferenzlinie auf dem zu vermessenden Kristall E bestimmt. Diese schwarze Interferenzlinie kann unterschiedlich breit werden, bis hin zu einem Drittel oder mehr der Breite von E . Dementsprechend ungenau ist die Positionierung und folglich auch der abgelesene Kippwinkel.

Zur einheitlichen Positionierung der schwarzen Interferenzlinie in mehreren Messdurchgängen sucht der Messende eine geeignete Stelle auf E , die möglichst klar und frei von Einschlüssen sein sollte und naturgemäß normalerweise in der Mitte von E liegt. Die Bestimmung der Dicke kann aber mit der verwendeten Methode nur am Rand des Kristalls erfolgen. Zudem zeigen die meisten untersuchten Kristalle keine einheitliche Dicke über die Länge des Kristalls. Eine Dickebestimmung an der falschen Stelle des Kristalls kann leicht geschehen und führt zu erheblichen Messfehlern.

Schließlich ist auch die Software zum Auslesen der Dicke selbst fehlerbehaftet, oder zumindest die Handhabung derselben. Per Maus werden vom Messenden manuell zwei Linien entlang der Kanten des Kristalls gesetzt, deren Abstand vom Computer berechnet wird. Die Kristallkanten sind häufig schwer zu erkennen und manchmal nicht gerade, so dass diese Art der Dickebestimmung zwangsläufig zu Ungenauigkeiten führt.

6 Weitere Kristallstrukturen

In diesem Kapitel werden einige Kristallstrukturen vorgestellt, die im Kontext dieser Arbeit erhalten wurden, aber nicht in direktem inhaltlichem Zusammenhang damit stehen. Es handelt sich dabei um drei Nebenprodukte mit teilweise zersetztem BAI-Liganden sowie um zwei BAI-Komplexe mit Cadmium(II) und zwei mit Palladium(II) als Metallion.

6.1 Cadmium(II)-Komplexe

Cadmium(II) wurde als Metallion für BAI-Komplexe in Betracht gezogen, dann aber verworfen, da es ausschließlich 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) mit BAI-Liganden bildet. Darin ist das Cadmiumion sechsfach koordiniert und es bleiben keine freien Koordinationsstellen für Brückenliganden, weshalb die Cadmiumkomplexe als Bausteine für Koordinationspolymere ungeeignet sind. Drei Cadmiumkomplexe konnten röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden: $[\text{Cd}(\text{BPI})_2]$ mit dem unsubstituierten Liganden **1**, $[\text{Cd}(\text{myrBPI})_2]$ mit dem chiralen Liganden **5** und $[\text{Cd}(\text{BPP}(\text{Et}))_2]$ mit dem pyrazinbasierten Liganden **16**. Abbildung 6.1 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der drei Komplexe mit jeweils einem Molekül.

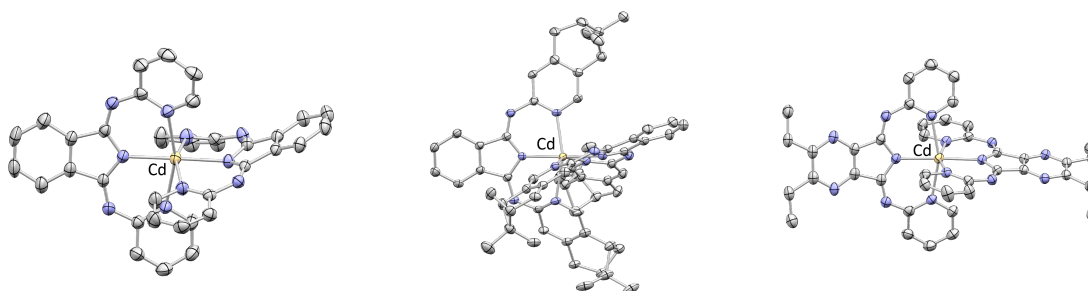


Abb. 6.1. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der drei Cadmiumkomplexe, links: $[\text{Cd}(\text{BPI})_2]$, Mitte: $[\text{Cd}(\text{myrBPI})_2]$, rechts: $[\text{Cd}(\text{BPP}(\text{Et}))_2]$.

Alle drei Komplexe kristallisieren als 2:1-Verbindungen (Ligand:Metall) mit sechsfach koordiniertem Cadmium(II)-Ion. Die Raumgruppen sind $P2_12_12_1$ ($[\text{Cd}(\text{BPI})_2]$), $P2_1$ ($[\text{Cd}(\text{myrBPI})_2]$) und $R\bar{3}$ ($[\text{Cd}(\text{BPP}(\text{Et}))_2]$). Wegen der konstitutionellen Ähnlichkeit der drei Molekülstrukturen können einige Bindungslängen und -winkel gut miteinander verglichen werden (Tab. 6.1).

Tab. 6.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der drei röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Cadmiumkomplexe.

Komplex	d(Cd-N _{hc}) / Å	d(Cd-N _{ii}) / Å	∠N _{ii} -Cd-N _{ii}	∠N _{hc} -Cd-N _{hc}	∠(hc-hc)	∠(ii-ii)
[Cd(BPI) ₂]	2.363, 2.379, 2.387, 2.396	2.227, 2.247	178.86°	159.81°, 161.79°	28.22°, 41.81°	85.43°
[Cd(myrBPI) ₂] ^a	2.339, 2.355, 2.387, 2.405	2.253, 2.256	176.10°	152.24°, 157.83°	43.31°, 46.82°	57.58°
[Cd(BPP(Et)) ₂] ^b	2.346, 2.359, 2.376, 2.383	2.264, 2.266	177.47°	159.52°, 161.47°	8.52°, 14.84°	80.74°

hc = Heterocyclus, ii = Isoindolin (Rückgrat). ^aStruktur wurde von A. Scheja gelöst und verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle; die hier präsentierten Daten beziehen sich nur auf eines davon, da das zweite eine Fehlordnung am Rückgrat aufweist. ^bNicht identifiziertes Lösungsmittel wurde mit dem Programm SQUEEZE von der Verfeinerung ausgeschlossen.

Die Cd-N-Bindungslängen d(Cd-N_{hc}) und d(Cd-N_{ii}) ähneln sich in allen drei Strukturen. Das Cadmiumion liegt jeweils annähernd auf der Verbindungsachse der pyrrolischen Stickstoffatome, wie aus dem großen Winkel ∠N_{ii}-Cd-N_{ii} ersichtlich ist. Von den Verbindungsachsen der Pyridinstickstoffatome weicht es um etwa 20° bis 30° ab, wie die vergleichsweise kleineren Winkel ∠N_{hc}-Cd-N_{hc} anzeigen. Besonders klein sind letztere in der Struktur des [Cd(myrBPI)₂] mit dem chiralen Liganden **5**, was auf den sterischen Anspruch der Substituenten an den Pyridinringen zurückzuführen sein könnte. Unterschiede zwischen den Strukturen zeigen sich in der relativen Lage der Pyridinringe bzw. der Ligandenrückgrate zueinander. Hier sind die Winkel ∠(hc-hc) bzw. ∠(ii-ii) maßgeblich. Die großen Winkel ∠(hc-hc) geben eine starke Abweichung des Liganden von der Planarität wieder, die Pyridinringe sind jeweils relativ stark zueinander verkippt. In der Struktur von [Cd(BPI)₂] zeigt einer der beiden BPI-Liganden eine stärkere Verkipfung der Pyridinringe als der andere. In der Struktur von [Cd(myrBPI)₂] sind beide myrBPI-Liganden ähnlich stark aus der Planarität verzerrt, während in der Struktur von [Cd(BPP(Et))₂] nur eine geringe derartige Verzerrung zu sehen ist. Mit dem sterischen Anspruch der Pyridingruppen scheinen die beobachteten Unterschiede nicht zusammenzuhängen, denn sowohl **1** (in [Cd(BPI)₂]) als auch **16** (in [Cd(BPP(Et))₂]) weisen keine Substituenten an den Pyridinringen auf. Möglicherweise hat hier eher die Kristallpackung, also die Raumgruppe, einen Einfluss. Die letztgenannten Komplexe zeigen auch einen ähnlichen Winkel zwischen den Ligandenrückgraten (∠(ii-ii)) von etwas unter 90°. Für den kleineren Winkel von weniger als 60° in der Struktur von [Cd(myrBPI)₂] kann wiederum vermutlich der sterische Anspruch der substituierten Pyridinringe verantwortlich gemacht werden, der zu einer Verzerrung der Liganden für eine der oktaedrischen Koordination möglichst nahe kommenden Anordnung der koordinierenden Stickstoffatome um das Cadmiumion führt.

6.2 Palladium(II)-Komplexe

Zu Beginn dieser Arbeit wurden einige Liganden mit Palladium(II)acetat metalliert. Als Bausteine für Koordinationspolymere sind BAI-Palladiumkomplexe jedoch wegen der bevorzugten quadratisch-planaren Koordination von Palladium(II) nicht geeignet. Umfassend beschäftigte sich *Dr. Kleeberg* mit den Palladiumkomplexen der BAI-Liganden.^[68]

Zwei Einkristalle von Palladiumkomplexen konnten erhalten werden und wurden von *Dr. Kleeberg* röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Die Molekülstrukturen der Komplexe $[\text{Pd}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{OAc})]$ mit BPI(Cl) (**10**) und $[\text{Pd}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$ mit CyBTI (**25**) sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

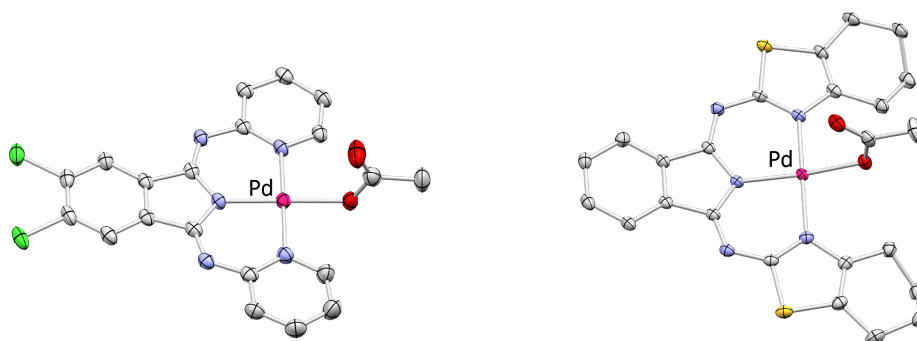


Abb. 6.2. Molekülstrukturen der Palladiumkomplexe, links: $[\text{Pd}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{OAc})]$, rechts: $[\text{Pd}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$. Kokristallisiertes Lösungsmittel (Chloroform bzw. Methanol) ist nicht gezeigt.

$[\text{Pd}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{OAc})]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer gewinkelten Anordnung der Komplexe und einem Molekül Chloroform. $[\text{Pd}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit parallel angeordneten Komplexen und einem Molekül Methanol. Während bei beiden Komplexen von einer angestrebten quadratisch-planaren Koordination des Palladiumions ausgegangen werden kann, wird diese in $[\text{Pd}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{OAc})]$ deutlich besser erreicht als in $[\text{Pd}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$. So ist die Auslenkung des Palladiumions aus der Rückgratebene in $[\text{Pd}(\text{CyBTI})(\text{OAc})]$ mit 0.426 Å größer als die in $[\text{Pd}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{OAc})]$ mit 0.085 Å, und auch das am Palladium koordinierte Sauerstoffatom ist stärker ausgelenkt (1.390 Å versus 0.164 Å). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die sterisch anspruchsvolle Substitution an den Thiazolylgruppen des **25**.

6.3 Nebenprodukte

6.3.1 Nebenprodukt der Synthese von BPP(Et) (**16**)

Dieses Nebenprodukt leitet sich formal vom Liganden BPP(Et) (**16**) ab, indem ein Iminostickstoffatom inklusive heterocyclischem Substituenten durch ein Sauerstoffatom ersetzt wird (Abb. 6.3). Es ist also ein einfach hydrolysiertes BAI-Ligand. Die Verbindung entsteht während der Synthese von BPP(Et) (**16**) und kann bei der säulenchromatographischen Reinigung abgetrennt werden. Bei der Kristallisation ergeben sich relativ große, gelbe Blöcke.

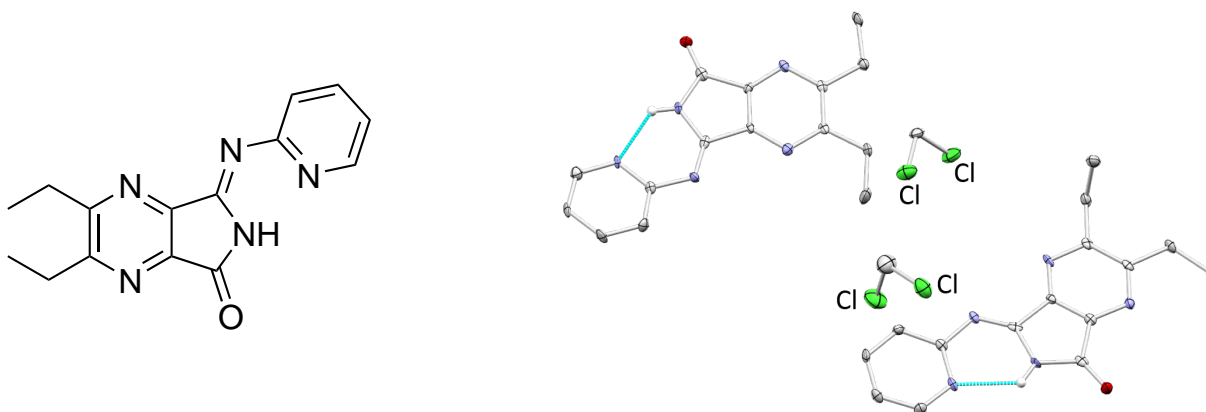


Abb. 6.3. Links: Struktur des Nebenproduktes der Synthese von BPP(Et) (**16**), rechts: asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Nebenproduktes (Wasserstoffbrückenbindungen sind türkis eingezeichnet).

Das Nebenprodukt kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und zwei Molekülen Dichlormethan. Trotz des fehlenden zweiten heterocyclischen Substituenten nimmt der Rest ebenso wie die vollständigen Liganden eine planare Konformation ein, vermutlich wegen der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton am pyrrolischen Stickstoffatom und dem Pyridinstickstoffatom. In der Kristallpackung stehen die planaren Moleküle parallel zueinander, das Sauerstoffatom bildet keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Es sind zwei unterschiedliche Anordnungen der Ethylgruppen am Rückgrat zu beobachten: in einem Molekül liegen beide Ethylgruppen in der Ebene, im zweiten ist eine Ethylgruppe angewinkelt.

6.3.2 Nebenprodukt der Synthese von 4MeBTP(Et) (32)

Dieses Nebenprodukt entsteht während der Synthese von 4MeBTP(Et) (**32**) und kann bei der säulen-chromatographischen Reinigung abgetrennt werden. Es ist ein ethylsubstituiertes Pyrazin mit zwei Seitenketten: einem über eine Amidgruppe verknüpften Thiazol und einem Butylester. Wahrscheinlich entsteht das Nebenprodukt nicht aus dem fertigen Liganden, sondern aus den Edukten der Reaktion durch einen veränderten Reaktionspfad. Um vom vollständigen Liganden zu diesem Nebenprodukt zu gelangen, wäre eine energieintensive Öffnung des Pyrrolopyrazin-Fünfringes nötig. Ausgehend von den Edukten der Ligandensynthese, dem Dicyanopyrazin **127** und 2-Amino-4-methylthiazol, findet bei der Reaktion zum Nebenprodukt nur eine einseitige Kondensation des Aminothiazols auf die Cyanogruppe des Pyrazins statt. Auf die zweite Cyanogruppe kondensiert kein weiteres Aminothiazol, sondern ein Molekül *n*-Butanol, das Lösungsmittel der Reaktion. Anschließend hydrolysiert die dort verbleibende Iminogruppe (Abb. 6.4).

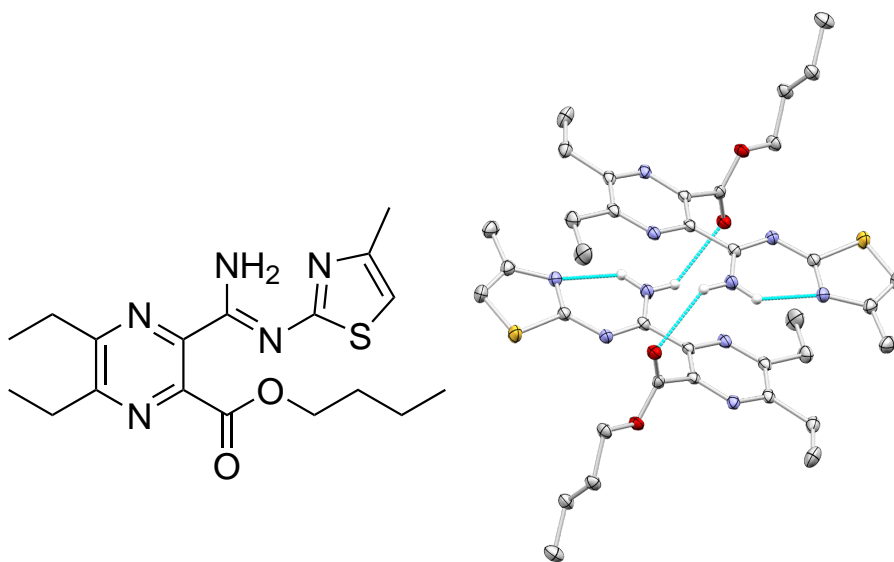


Abb. 6.4. Links: Struktur des Nebenproduktes der Synthese von 4MeBTP(Et) (**32**), rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Nebenproduktes (Wasserstoffbrückenbindungen sind türkis eingezeichnet).

Das Nebenprodukt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Jeweils zwei Moleküle lagern sich zu über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Dimeren zusammen. Die Wasserstoffbrücken bestehen dabei zwischen der Aminfunktionalität und dem Carbonylsauerstoffatom der Butylestergruppe. Durch die Wasserstoffbrücken ist das Molekül leicht aus der Planarität verzerrt, indem die Amidin-Thiazol-Seitenkette dem Carbonylsauerstoffatom des benachbarten Moleküls zugeneigt ist. Die Seitenkette bleibt dabei auf Grund einer Wasserstoffbrückenbindung des zweiten Aminprotons zum Thiazolstickstoffatom in sich planar. Die Butylesterseitenkette wiederum steht annähernd senkrecht auf der Pyrazinebene, um sich dadurch mit dem Carbonylsauerstoffatom dem Amin des benachbarten Moleküls anzunähern.

6.3.3 Nebenprodukt aus der Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$

Dieses Nebenprodukt entsteht während der Kristallisation des Zinkkomplexes $[\text{Zn}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$. Das Zink(II)ion wird von zwei halb hydrolysierten BAI-Ligandenfragmenten annähernd tetraedrisch koordiniert. Die BAI-Ligandenfragmente entsprechen vom Hydrolysemuster her dem Nebenprodukt der Synthese von **16**: Eine Iminobrücke mit Thiazolylsubstituent ist vorhanden, auf der anderen Seite ist das Isoindolinrückgrat hydrolysiert und trägt ein Sauerstoffatom statt des Iminostickstoffatoms (Abb. 6.5). Die Hydrolyse kommt wahrscheinlich durch Luftfeuchtigkeit oder Spuren von Wasser im Lösungsmittel während der Kristallisation zustande. Eine aktive, katalytische Beteiligung des Zinkatoms bei der Hydrolyse kann angenommen werden, wurde jedoch nicht weitergehend untersucht. Die Hydrolyseempfindlichkeit und die Tendenz zur 2:1-Stöchiometrie (Ligand:Metall) in den Komplexen führte im Verlauf dieser Arbeit zum Ausschluss von BAI-Zinkkomplexen als Bausteine für Koordinationspolymere.

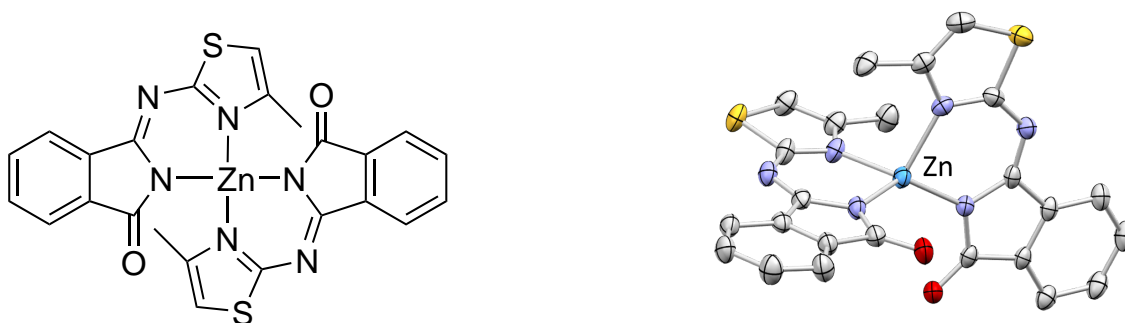


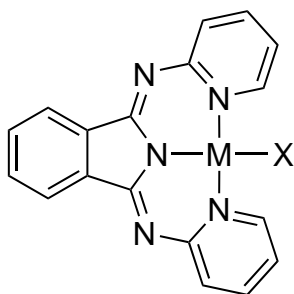
Abb. 6.5. Links: Struktur des Nebenproduktes aus der Kristallisation von $[\text{Zn}(\text{4MeBTI})(\text{OAc})]$, rechts: asymmetrische Einheit der Kristallstruktur des Nebenproduktes.

Das Nebenprodukt kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Weder kokristallisiertes Lösungsmittel noch Wasserstoffbrückenbindungen sind präsent. Die BAI-Fragmente sind jeweils in sich planar und stehen rechtwinklig aufeinander.

7 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese unterschiedlich substituierter BAI-Liganden, deren Metallierung mit zwei- und dreiwertigen Metallionen (Cu(II), Ni(II), In(III) u. a.) und die anschließende Kristallisation zu Koordinationspolymeren mit verschiedenen Brückenliganden.

Die planaren, monoanionischen BAI-Liganden koordinieren meridional an zwei- und dreiwertige Metallionen und bilden in der Regel Komplexe im Verhältnis 1:1 (Ligand:Metall), deren häufigste Form in Schema 7.1 gezeigt ist. Am Metallzentrum bleiben je nach Metallion eine bis drei Koordinationsstellen frei, die mit Anionen zum Ladungsausgleich, mit Lösungsmittelmolekülen oder mit Brückenliganden besetzt werden. Dadurch eignen sich insbesondere BAI-Kupferkomplexe als Bausteine für eindimensionale Koordinationspolymere mit potentiell interessanten Eigenschaften.



Schema 7.1. Schematische Darstellung der in dieser Arbeit häufigsten Koordination zweiwertiger Metallionen durch BAI-Liganden, hier BPI als Beispiel. M = Cu(II), Ni(II), X = Anion.

Neue Liganden ergaben sich aus der Kombination alkylsubstituierter Aminopyridine und -thiazole mit Isoindolin- oder Pyrrolopyrazin-Rückgraten, die Alkyl-, Phenyl- oder Nitrilgruppen, Chlor- oder Phenoxyreste tragen. In den UV/Vis-Spektren der intensiv farbigen Verbindungen sind nachvollziehbare Zusammenhänge zwischen der Substitution und den Absorptionsmaxima zu beobachten (Abb. 7.1).

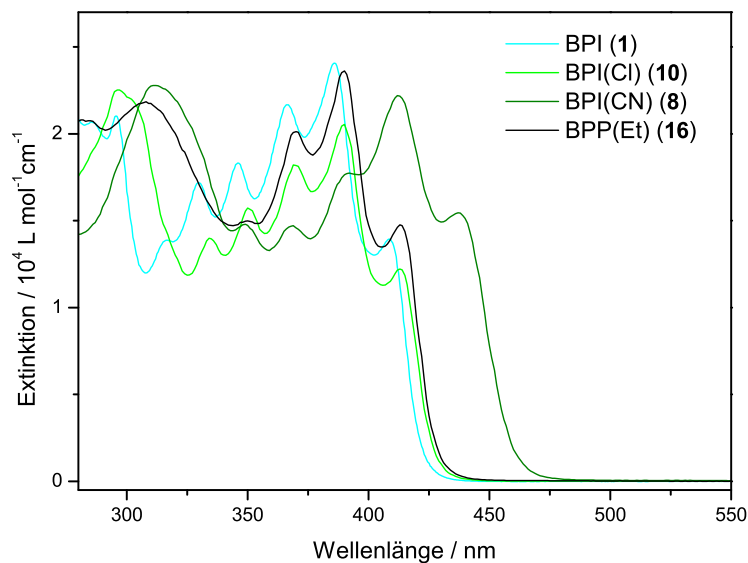


Abb. 7.1. UV/Vis-Spektren ausgewählter BPI- und BPP-Liganden zur Illustration des Einflusses der Rückgratssubstitution, Messung jeweils in Dichlormethan in Konzentrationen von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Darüber hinaus konnten mehrere BAI-Liganden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Kristallstrukturen belegen die erwartete Konformation der Liganden mit dem zentralen Isoindolinstickstoffatom zugewandten Heterocyclen-Stickstoffatomen. Meist liegt eine gewinkelte Anordnung der Liganden in der Kristallpackung vor. Eine leichte Abweichung von der Planarität durch Verkipfung der Heterocyclen in Bezug auf die Rückgratebene ist bei allen Strukturen von BAI-Liganden in unterschiedlichem Ausmaß zu beobachten. In Abbildung 7.2 ist exemplarisch die Molekülstruktur von BPP(Et) (**16**) dargestellt.

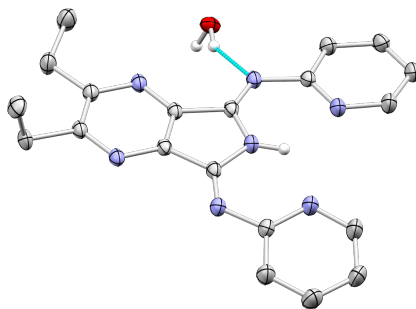


Abb. 7.2. Molekülstruktur von BPP(Et) (**16**) als Beispiel für Strukturen von BAI-Liganden. Eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem kokristallisierten Wassermolekül und dem Iminostickstoffatom ist türkis eingezeichnet.

Insgesamt steht mit den neuen Verbindungen eine Auswahl sterisch und elektronisch unterschiedlicher Liganden zur Synthese von Metallkomplexen mit variierenden Eigenschaften zur Verfügung.

Die Metallierung mit diversen Kupfersalzen, Nickel(II)acetat und Indium(III)halogeniden verläuft weitgehend unproblematisch. Alle in dieser Arbeit synthetisierten BAI-Liganden wurden mit Kupfer(II)acetat metalliert, einige zusätzlich mit anderen Kupfersalzen, Nickel(II)acetat und Indium(III)halogeniden. Die Komplexe zeigen ähnliche Zusammenhänge zwischen den UV/Vis-Spektren und der Substitution wie die entsprechenden Liganden. Ebenfalls per UV/Vis-Spektroskopie wurde die Koordinationstendenz von Thiophenolaten an Kupfer- und Nickelkomplexe ausgelotet, wobei sich sowohl 4-Methylthiophenolat als auch Pentafluorthiophenolat als potentielle Brückenliganden zur Darstellung von Koordinationspolymeren erwiesen (Abb. 7.3).

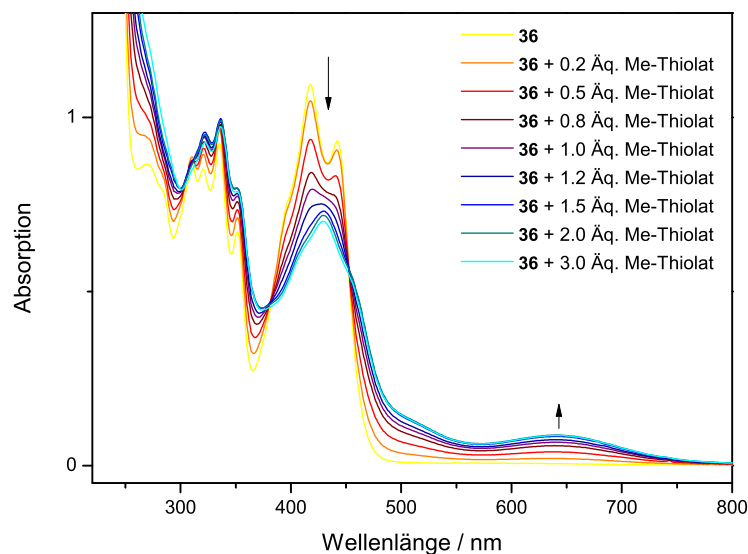


Abb. 7.3. UV/Vis-Spektren in Dichlormethan von $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) mit Zugabe von stöchiometrischen Mengen Natrium-4-methylthiophenolatlösung (MePhSNa) in Methanol.

Vervollständigt wird die Untersuchung der BAI-Metallkomplexe durch zahlreiche Kristallstrukturen. Die meisten Kupferacetatkomplexe kristallisieren in 1:1-Stöchiometrie mit fünffach koordiniertem Kupferzentrum, einige mit zusätzlichem Lösungsmittel am Kupferatom oder an die Iminostickstoffatome koordiniert. Sowohl mit Kupfer- als auch mit Nickelzentrum wurden auch Kristallstrukturen von 2:1-Verbindungen (Ligand:Metall) erhalten, die mit den von *Scheja* in deren Dissertation diskutierten verglichen werden können. Mit Indium(III) als Metallion ergeben sich im Gegensatz dazu entweder fünffach oder sechsfach koordinierte Komplexe, in denen BAI-Ligand und Metallion immer im Verhältnis 1:1 vorliegen. Eine Auswahl der erhaltenen Strukturen ist in Abbildung 7.4 gezeigt.

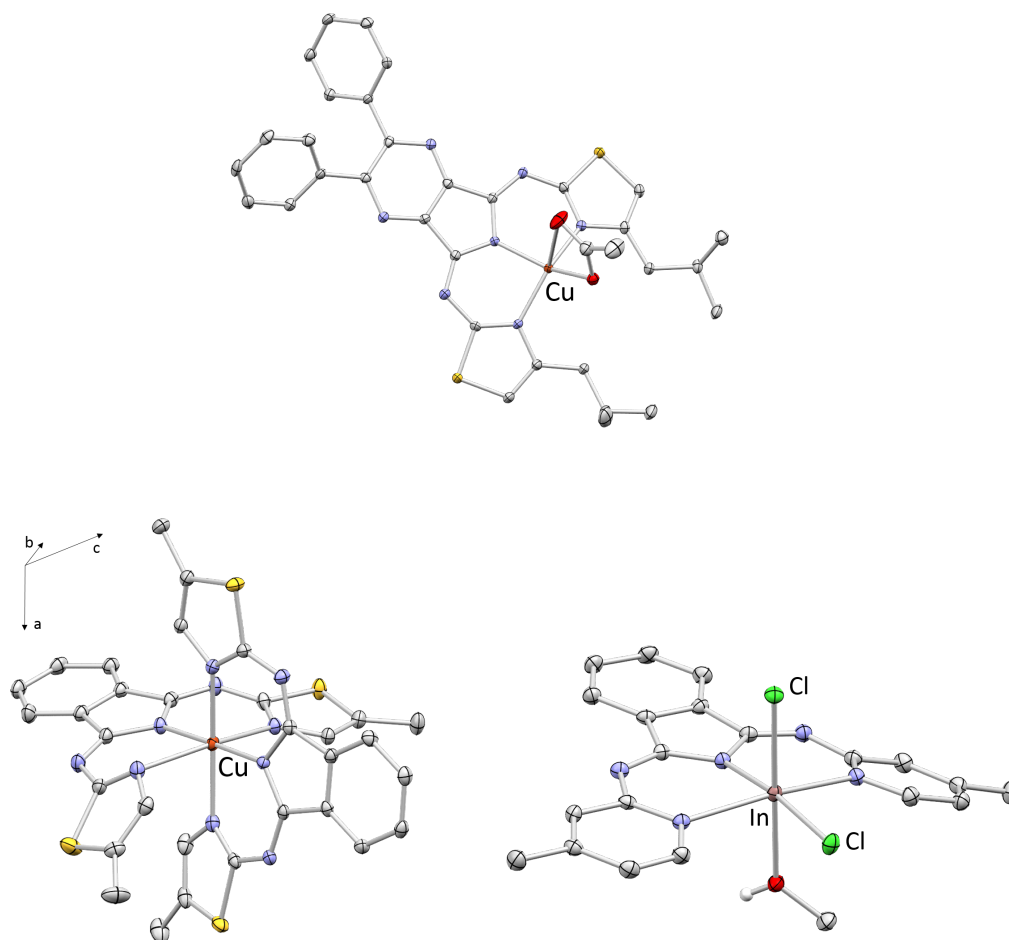


Abb. 7.4. Ausschnitte aus den Molekülstrukturen verschiedener BAI-Komplexe.

Oben: $[\text{Cu}(\text{4iBuBTP}(\text{Ph}))(\text{OAc})]$ (**71**), unten links: 2:1-Komplex $[\text{Cu}(\text{4MeBTI})_2]$ (**85**), unten rechts: sechsfach koordinierter Indiumkomplex $[\text{In}(\text{4MeBPI})\text{Cl}_2(\text{MeOH})]$ (**98**).

Koordinationspolymere können mit verbrückendem Acetat, Wasser (über Wasserstoffbrückenbindungen), Dicyanamid, Tricyanmethanid, Dicyanidoargentat und -aurat kristallisiert werden. Auch Dicyanomethan und Quecksilberdicyanid wurden zur Kristallisation eingesetzt, hiermit ergaben sich aber lediglich monomere Strukturen. Ungewöhnliche Kristallstrukturen sind vor allem mit Dicyanidoargentat und -aurat zu beobachten. Die d^{10} -Metallionen Silber(I) und Gold(I) gehen *van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander ein und verbinden damit je zwei Koordinationspolymerstränge zu eindimensionalen Doppelketten (Abb. 7.5). Dieses Motiv konnte in mehreren Strukturen von Koordinationspolymeren beobachtet werden. Dennoch unterscheiden sich die Strukturen teilweise sehr stark voneinander, beispielsweise im Winkel der Ligandenrückgrate zueinander, in der Anordnung der eindimensionalen Ketten und im kristallisierten Lösungsmittel. Mit Dicyanamid und Tricyanmethanid werden erwartungsgemäß keine Doppelketten, sondern einfache eindimensionale Ketten beobachtet, wodurch die strukturbildende Bedeutung der d^{10} -Kontakte untermauert wird (Abb. 7.5).

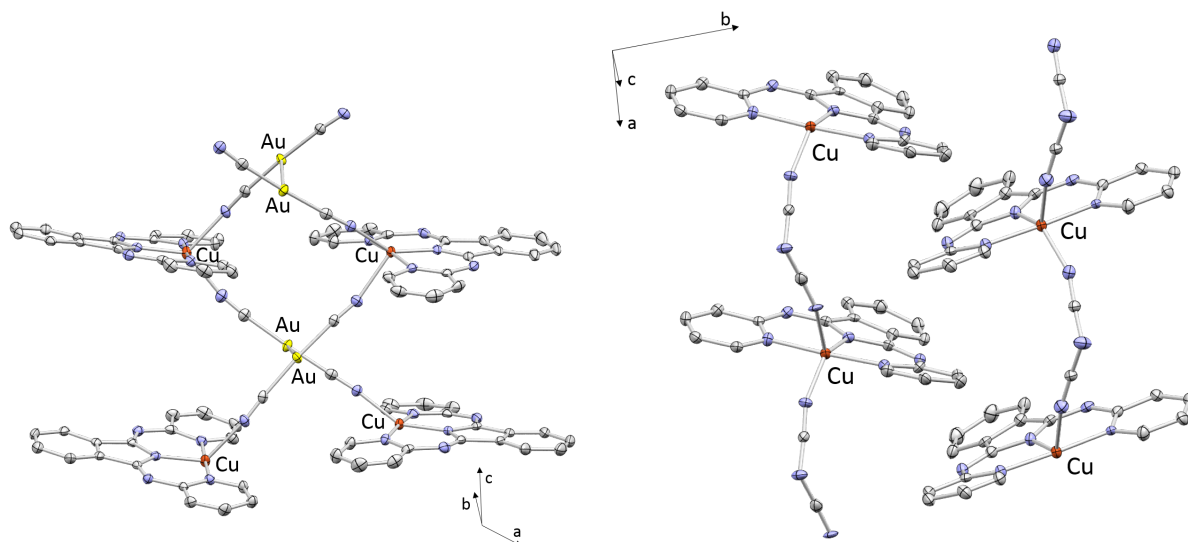


Abb. 7.5. Zwei Beispiele für Koordinationspolymere mit und ohne d^{10} -Wechselwirkungen.

Links: $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Au}(\text{CN})_2)]$ (**118**), rechts: $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{dca})]$ (**107**).

Verbrückendes Acetat tritt in verhältnismäßig wenigen Strukturen von Kupferkomplexen auf, verglichen mit der großen Anzahl monomer kristallisierender Komplexe. Als Gemeinsamkeit der polymer kristallisierenden Acetatkomplexe wurde in dieser Arbeit die Substitution identifiziert: alle Liganden in acetatverbrückten Polymeren tragen Pyridin-Heterocyclen sowie mindestens eine Ethylgruppe am Rückgrat (Abb. 7.6 links). Ein von *Gade* erhaltenes ähnliches Polymer ohne diese Merkmale zeigt allerdings, dass weiterer Forschungsbedarf besteht. Die Koordinationspolymere mit verbrückendem Acetat wurden per SQUID-Magnetometrie auf mögliche Spinketten, also magnetische Kommunikation zwischen den Kupferzentren, untersucht. Es ergab sich kein derartiger Zusammenhang.

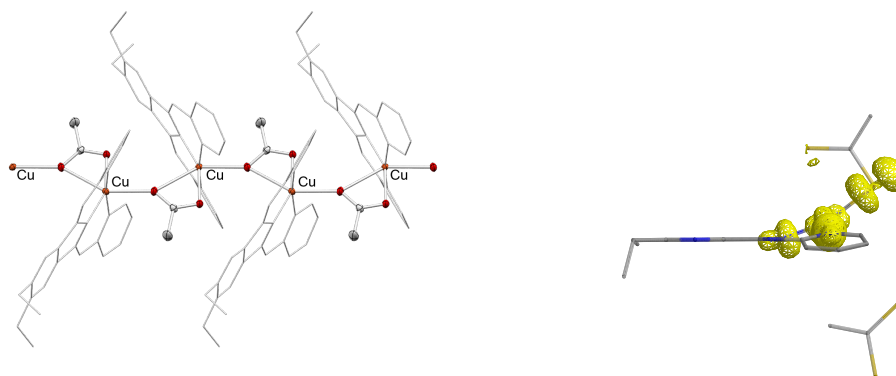


Abb. 7.6. Links: Acetatverbrücktes Koordinationspolymer $[\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))(\text{OAc})]$ (**52b**), rechts: Ergebnis der Berechnung der Spindichteverteilung beim hypothetischen Dithioacetatkomplex **121**.

Ohne Erfolg blieb auch der Einsatz von Dithioacetat als dem höheren Homologen von Acetat als potentieller Brückenligand. In theoretischen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass mit Dithioacetat im Vergleich zu Acetat keine für die magnetische Kommunikation günstigere Spindichteverteilung am Kupferzentrum erwartet werden kann (Abb. 7.6 rechts). Auch scheint die Koordination von zwei Molekülen Dithioacetat am Kupferzentrum eher unwahrscheinlicher zu werden, verglichen mit der Koordination zweier Acetatmoleküle.

Planare, in der Kristallstruktur parallel ausgerichtete Verbindungen sind gute Kandidaten für hohe Doppelbrechungswerte. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Doppelbrechung zweier Koordinationspolymere bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind hoch, jedoch auch mit hohem Fehler behaftet (Tab. 7.1). In der Doppelbrechung liegt eine vielversprechende Anwendung der in dieser Arbeit synthetisierten polymeren Systeme, die in weiteren Arbeiten näher untersucht werden kann.

Tab. 7.1. In mehreren Messungen ermittelte Doppelbrechungswerte Δn der Koordinationspolymere **115** und **118**.

Verbindung	Δn , Messung Nr.						robuster Median
	1	2	3	4	5	6	
115	0.499	0.532	0.577	0.588	0.739		0.58(12)
118	0.552	0.677	0.717	0.793	0.810	0.830	0.74(13)

Insgesamt wurden in dieser Arbeit Grundsteine für die weiterführende Forschung an BAI-Komplexen und -Koordinationspolymeren in mehreren Bereichen gelegt. Das bisher bekannte Ligandenspektrum konnte durch unterschiedliche und neue Substitutionsmuster deutlich erweitert werden. In der Komplexchemie der BAI-Liganden wurden durch den Vergleich von Komplexen mit verschiedenen Metallionen und Liganden spektroskopische und strukturelle Unterschiede und Gemeinsamkeiten herausgearbeitet, die zum Grundwissen über diese Komplexklasse beitragen. Die im Folgenden synthetisierten und charakterisierten Koordinationspolymere mit unterschiedlichen Brückenliganden erlauben die Diskussion konkurrierender strukturbildender Einflüsse in der Kristallstrukturanalyse. So sind die Verbindungen nicht nur im Hinblick auf mögliche Anwendungen wie die in dieser Arbeit ausgelotete Doppelbrechung von Interesse. Vielmehr bieten sie durch ihre strukturelle Vielfalt auch Material für die Grundlagenforschung auf den aktuellen Forschungsgebieten beispielsweise der Selbstorganisation (engl. *self assembly*) und der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

8 Experimententeil

8.1 Allgemeine Informationen

Chemikalien und Reaktionsführung

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, an Luft und mit ungetrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Reaktionen unter wasserfreien Bedingungen wurden mit Schlenk-Technik in einer Stickstoff-Atmosphäre mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde stets ionenausgetauschtes Wasser eingesetzt.

Die eingesetzten Edukte und Reagenzien wurden, sofern kommerziell erhältlich, von den Firmen *Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Acros*, *Carl Roth* oder *Merck* erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Lösungsmittel wurden in technischer Qualität bezogen und wurden vor der Verwendung am Rotationsverdampfer destilliert. Für Reaktionen unter wasserfreien Bedingungen wurden nach etablierten Methoden getrocknete Lösungsmittel verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma *Deutero* bezogen.

Der Ligand carBPI (**6**) und dessen Kupferkomplex [Cu(carBPI)(OAc)] (**42**) wurden bereits in der Diplomarbeit synthetisiert^[137] und in dieser Arbeit lediglich zu Vergleichszwecken herangezogen und nicht erneut hergestellt. Die Liganden 4ClBPI (**7**), BPI(OMe) (**12**) und 5EtBTI (**22**) wurden nicht selbst synthetisiert, sondern von *Dr. Scheja* oder *Dr. Kleeberg* zur Verfügung gestellt.

Säulen- und Dünnschichtchromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden an *Kieselgel 60* (0.040 - 0.063 mm) der Firmen *Merck* und *Macherey-Nagel* durchgeführt.

Für Dünnschichtchromatographie wurden Silica-Fertigfolien *SIL G/UV₂₅₄* mit Fluoreszenzindikator der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die Positionen der chromatographierten Verbindungen wurden durch Eigenfarbe oder unter UV-Licht (Fluoreszenzauslöschung bei 254 nm) bestimmt.

Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisationsspektren (ESI) wurden an einem *Finnigan LCQ Deca* selbst, von Herrn *Dr. Wicht* oder von Herrn *Hoffmann* gemessen. Die detektierten Ionenmassen werden in m/z (Masse zu Ladung) angegeben. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit, wobei die Isotopenmuster im Einklang mit den berechneten natürlichen Isotopenverteilungen stehen.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei kamen folgende Geräte der Firma *Bruker* zum Einsatz: *DPX 200* (^1H -Resonanz: 200 MHz, ^{13}C -Resonanz: 50 MHz, Messung in Automation), *Avance II 300* (^1H -Resonanz: 300 MHz, ^{13}C -Resonanz: 75 MHz, Messung in Automation), *DRX 400* (^1H -Resonanz: 400 MHz, ^{13}C -Resonanz: 100 MHz, Handmessung), *Avance III 400* (^1H -Resonanz: 400 MHz, ^{13}C -Resonanz: 100 MHz, Handmessung), *Avance II 600* (^1H -Resonanz: 600 MHz, ^{13}C -Resonanz: 150 MHz, Handmessung). Die Handmessungen wurden von Frau Dr. Ibrom, Frau Holba-Schulz und Frau Krafft durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben, dabei wurde auf die Restprotonen-Signale der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel kalibriert (^1H -NMR: CDCl_3 : 7.26 ppm, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, CD_3OD : 3.31 ppm, $\text{DMSO}-d_6$: 2.50 ppm; ^{13}C -NMR: CDCl_3 : 77.16 ppm, CD_2Cl_2 : 54.00 ppm, $\text{DMSO}-d_6$: 39.52 ppm). Die Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sext (Sextett), hept (Heptett) und m (Multipllett) bezeichnet. Breite Signale werden mit br gekennzeichnet. Die Signalzuordnung erfolgte durch Literaturvergleich oder Vergleich mit Signalzuordnungen bei ähnlichen, bekannten Substanzen. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen *topspin* Version 3.2 der Fa. *BrukerBiospin* und *SpinWorks* Version 3.1.8.

UV/Vis- und IR-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden an einem *Varian Cary 50* in Quarzglasküvetten (Schichtdicke 1 cm) im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen.

UV/Vis-Spektren von Festkörpern wurden an einem UV/Vis-NIR-Hochpräzisionsspektroskop *Perkin Elmer Lambda 900* in Reflektion unter der Anleitung von Herrn Dr. Jianmin Shi aufgenommen. Die Proben wurden mit Bariumsulfat verdünnt.

IR-Spektren von Feststoffen wurden mit ATR-Messtechnik oder als KBr-Pressling an einem *Bruker Vertex 70* aufgenommen. Die Intensitäten der Banden werden als vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak) und br (broad) bezeichnet.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie wurde an einem *Princeton Applied Research VersaSTAT 3* unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in abs. Lösungsmitteln mit $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz durchgeführt. Ein Drei-Elektroden-Aufbau mit zwei Platindrähten als Arbeits- und Gegenelektrode und einem Silberdraht als Quasi-Referenzelektrode wurde verwendet. Ferrocen wurde als interner Standard zugesetzt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *Princeton Applied Research VersaStudio* Version 2.10.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von Frau Monien, Frau Schlösser und Frau Dr. Tamm an einem *Elementar varioMICRO* durchgeführt. Für Elementaranalysen wurde grundsätzlich kristallines Material verwendet. Wegen der Tendenz der BAI-Liganden zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist in den Kristallen häufig nicht-stöchiometrisches Lösungsmittel vom Umkristallisieren enthalten.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem *Oxford Diffraction Xcalibur (Atlas, Nova, Cu-K α)* und an einem *Oxford Diffraction Xcalibur (EOS, Mo-K α)* durchgeführt. Die Geräte wurden von der zentralen Einrichtung für Röntgenstrukturanalyse des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. Jones* bereitgestellt. Der Kristall wurde dabei bei üblicherweise 100 K mit Perfluorpolyether-Öl an einem Glasfaden oder Haar befestigt. Die Lösung und Verfeinerung der Röntgenstrukturanalysen erfolgte mit den Programmpaketen *SHELXL-97*, *SIR-92*, *SIR-2004*, *SUPERFLIP*, *WINGX* und *Platon*. Wasserstoffatome wurden im allgemeinen abhängig vom jeweiligen sogenannten *parent atom* (das Atom, an das das Wasserstoffatom gebunden ist) verfeinert. Methylgruppen wurden als starre Körper behandelt und Rotation um die E-CH₃-Achse erlaubt. Vereinzelte Wasserstoffatome, z. B. an Lösungsmittelmolekülen oder speziellen Positionen, wurden frei verfeinert. Die graphischen Darstellungen wurden mit den Programmen *Mercury* und *POV-Ray* erstellt. Die gezeichneten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersichtlichkeit der Darstellungen sind Wasserstoffatome nur in Ausnahmefällen abgebildet.

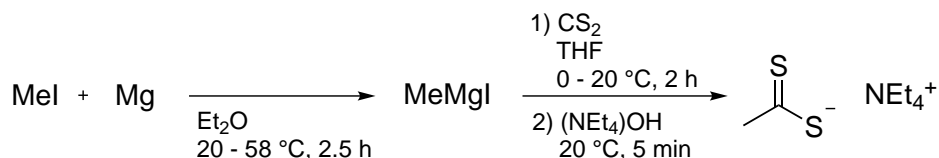
SQUID-Magnetometrie

Die magnetometrischen Untersuchungen wurden von *Priv.-Doz. Dr. Dirk Menzel* am Institut für Physik der Kondensierten Materie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Dabei kam ein SQUID-Magnetometer des Typs *Quantum Design MPMS-5S* zum Einsatz. Die Proben wurden als Pulver in einem Probenbehälter aus PVC vermessen.

8.2 Reaktionen

8.2.1 Vorstufen und Brückenliganden

8.2.1.1 Tetraethylammoniumdithioacetat



Die Synthese wurde aus einer Literaturvorschrift adaptiert.^[134] Magnesiumspäne (12.15 g, 0.5 mol, 1.0 Äq.) werden in einer Stickstoffatmosphäre in 80 mL trockenem Diethylether suspendiert. Eine Lösung von Methyljodid (31.3 mL, 0.5 mol, 1.0 Äq.) in 50 mL trockenem Diethylether wird so zugetropft, dass das Reaktionsgemisch gerade siedet (insgesamt ca. 75 Minuten). Anschließend wird für 1.5 Stunden auf 58 °C erwärmt, wobei das Magnesium vollständig umgesetzt wird. Das Gemisch wird in einen Tropftrichter überführt und zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von Kohlenstoffdisulfid (45 g, 35.7 mL, 0.59 mol) in trockenem Tetrahydrofuran (150 mL) innerhalb von 50 Minuten zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird erneut im Eisbad gekühlt und mit 150 mL Wasser und 50 mL einer Diethylether/*n*-Pentan-Mischung (1:1) hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase einmal mit Wasser extrahiert. Die wässrigen Phasen werden mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht und dreimal mit je 60 mL Diethylether/*n*-Pentan (1:1) extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 6-12 Torr (8-16 mbar) und 39 °C destilliert. Das Produkt (Dithioessigsäure) ist ein rotoranges Öl.

Das erhaltene Öl ist nicht wasserlöslich. Beim Kontakt mit wässriger Tetraethylammoniumhydroxidlösung bilden sich große orange Kristalle. Die Kristalle sind wasserlöslich und begrenzt luft- und hitzestabil: bei leicht erhöhten Temperaturen (35 °C) oder bei Lagerung an Luft verfärben sich der kristalline Feststoff und dessen wässrige Lösungen schwarz. Aus dem schwarz verfärbten Feststoff können bei ausreichender Kristallinität durch Waschen mit kaltem Methanol orange Kristalle zurückgewonnen werden. Das orange kristalline Material wird am Vakuum getrocknet und unter Stickstoff-Schutzatmosphäre bei –20 °C gelagert.

Ausbeute: Nicht bestimmt.

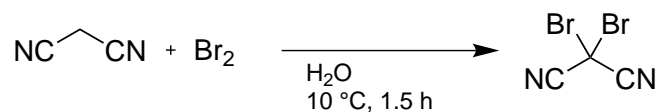
¹H-NMR: (200 MHz, CD₃OD) δ = 3.35-3.28 (m, 8H, CH₂-CH₃), 2.98 (s, 3H, S₂C-CH₃), 1.33-1.27 (m, 12H, CH₂-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) δ = 53.3, 49.7, 7.7 ppm. Signal des quartären Kohlenstoffatoms vermutlich aus Löslichkeitsgründen nicht sichtbar.

Röntgenstrukturanalyse: bb87bb

Kristallisation:	Aus dem Reaktionsgemisch
Summenformel:	$C_{10}H_{23}NS_2$
Molekulargewicht:	221.41 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.7^\circ < \theta < 29.99^\circ$, 50039 Reflexe gemessen, 1920 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0446$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.41 x 0.20 x 0.20 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pbcm</i> , $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 7.5315(2)$ Å, $b = 13.5994(4)$ Å, $c = 12.3291(4)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 1262.79(6)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 29.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1920 / 0 / 69
Gütefaktor basierend auf F^2	1.077
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0624$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0300$, $wR_2 = 0.0646$
Restelektronendichte	0.383 / -0.179 eÅ ⁻³

8.2.1.2 Dibromdicyanomethan



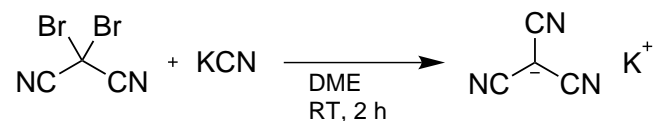
Die Synthese wurde analog zu der literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[135]

Malonitril (1.8 g, 27 mmol, 1.0 Äq.) wird in 18 mL dest. Wasser in einem kühlen Wasserbad vorgelegt. Brom (9.0 g, 56 mmol, 2.0 Äq.) wird über eine Spritze innerhalb von 15 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde im Wasserbad gerührt, dann etwas wässrige Natriumthiosulfatlösung zugegeben und das Reaktionsgemisch dreimal mit Diethylether extrahiert. Bei Natriumthiosulfatlösung-Zugabe fällt ein schmutzig-weißer Feststoff aus, der bei der Extraktion mit Diethylether wieder vollständig verschwindet. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird noch am selben Tag unter vermindertem Druck destilliert. Das Destillationsprodukt ist ein zunächst orange-rotes Öl, das bei Lagerung bei 8 °C über Nacht farblos wird. Es wird ohne weitere Analytik direkt zur Synthese von Kaliumtricyanmethanid eingesetzt.

Ausbeute: 2.3 g (10 mmol, 38%).

Sdp.: 52 °C (11 mbar).

8.2.1.3 Kaliumtricyanmethanid



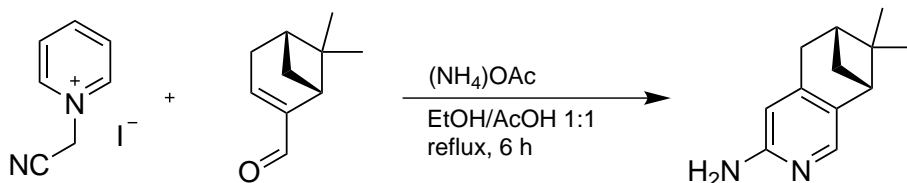
Die Synthese wurde analog zu der literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[136]

Kaliumcyanid (0.58 g, 8.9 mmol, 2.0 Äq.) wird in 5 mL trockenem Dimethoxyethan in einem kühlen Wasserbad vorgelegt. Dibromdicyanomethan (1.0 g, 4.5 mmol, 1.0 Äq.) wird über eine Spritze innerhalb von 10 min zuge-
tropft. Das Reaktionsgemisch wird sofort trüb und gelb. Nach beendeter Zugabe wird das Wasserbad entfernt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Reaktionsgemisch sich über gelbbraun nach rotbraun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Heizpistole zum Sieden gebracht und über eine ebenfalls geheizte Glasfritte filtriert. Das Rohprodukt wird mehrfach umkristallisiert.

Ausbeute: Nicht bestimmt, hellbrauner bis weißer Feststoff.

IR (ATR): $\nu = 3419$ (m, br), 2834 (w), 2176 (vs, br), 1253 (m), 1239 (m) cm^{-1} .

8.2.1.4 (6*R*,8*R*)-7,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoisochinolin-3-amin (122)



Die Synthese wurde bereits in der Diplomarbeit^[137] durchgeführt und folgt der Literatur.^[138] (Cyanomethyl)pyridiniumiodid^[137] (5.0 g, 20 mmol, 1.0 Äq.), (-)-Myrtenal (3.36 g, 22 mmol, 1.1 Äq.) und Ammoniumacetat (8.46 g, 1.1 mol, 5.4 Äq.) werden in 30 mL Ethanol/Eisessig 1:1 suspendiert und 6 Stunden auf 120 °C erhitzt. Die entstandene dunkelrote Lösung wird am Rotationsverdampfer bis auf etwa 50 mL eingengt. 50 mL verdünnte Natronlauge werden zugegeben und 10 Mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis auf 250 mL eingengt und 5 Mal mit je 100 mL verdünnter Salzsäure extrahiert. Die wässrigen Phasen werden mit ges. Natronlauge auf pH 14 gebracht und 5 Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das resultierende schwarze Öl wird säulenchromatographisch grob gereinigt (Silica, Gradient von DCM + 2% NEt₃ → DCM + 2% NEt₃ und 6% MeOH).

Ausbeute: Nicht bestimmt. Wird ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese von **5** verwendet.

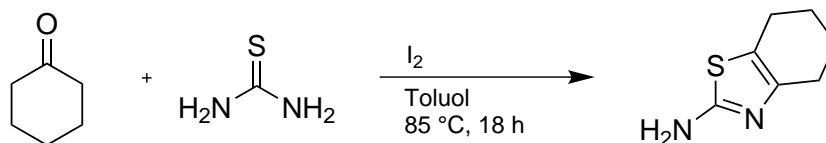
DC: $R_f = 0.05$ (Silica, DCM + 2% NEt₃).

MS (ESI): $m/z = 189.2$ [M+H]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.57$ (s, 1H, H^{ar}), 6.35 (s, 1H, H^{ar}), 4.28 (s, br, NH₂), 2.85 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, C_q-CH₂), 2.69-2.61 (m, 2H, C_q-CH und CH-CHH-CH), 2.21-2.18 (m, 1H, C(CH₃)₂-CH), 1.34 (s, 3H, CH₃), 1.15 (d, $J = 9.35$ Hz, 1H, CH-CHH-CH), 0.61 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 157.2, 146.9, 143.1, 133.2, 108.4, 44.1, 40.1, 39.8, 32.8, 32.6, 26.2, 21.5$ ppm.

8.2.1.5 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-amin (123)



Die Arbeitsvorschrift folgt der von *Dr. C. Kleeberg* in dessen Dissertation verwendeten.^[68]

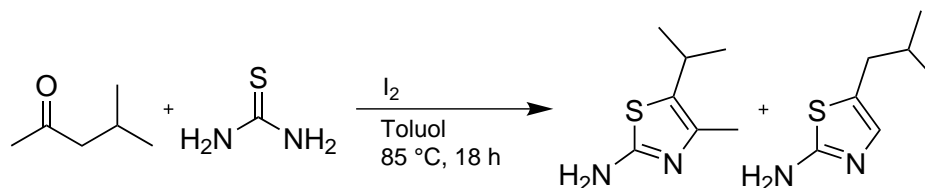
Cyclohexanon (100 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.), Thioharnstoff (155 mg, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) und Iod (259 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) werden in 3 mL Toluol suspendiert und 18 Stunden unter Rühren auf 85 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf verdünnte Natronlauge gegeben und drei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 159 mg gelbes Öl (Rohprodukt), wird ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese von **25** eingesetzt.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.32 (s, br, 2H, NH₂), 2.57-2.39 (m, 4H, H^{cy}), 1.80-1.64 (m, 4H, H^{cy}) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃): δ = 165.5, 145.0, 117.7, 26.6, 23.4, 22.9, 22.8 ppm.

8.2.1.6 5-Isopropyl-4-methylthiazol-2-amin (124a) und 4-Isobutylthiazol-2-amin (124b)



Die Arbeitsvorschrift folgt der von Dr. Kleeberg in dessen Dissertation verwendeten.^[68]

4-Methyl-2-pentanone (3.0 g, 30 mmol, 1.0 Äq.), Thioharnstoff (4.56 g, 60 mmol, 2.0 Äq.) und Iod (7.60 g, 30 mmol, 1.0 Äq.) werden in 75 mL Toluol suspendiert und 18 Stunden unter Rühren auf 85 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf verdünnte Natronlauge gegeben und drei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch in **124a** und **124b** aufgetrennt (Silica, Gradient von Pentan/Ethylacetat 4:1 auf reines Ethylacetat).

Ausbeute: **124a**: 1.98 g (13.0 mmol, 42%); **124b**: 486 mg (3.0 mmol, 10%), jeweils gelber Feststoff.

DC: R_f (**124a**) = 0.49; R_f (**124b**) = 0.51 (Silica, Ethylacetat).

MS (ESI): m/z = 157.10 [M+H]⁺ (**124a**), 157.08 [M+H]⁺ (**124b**).

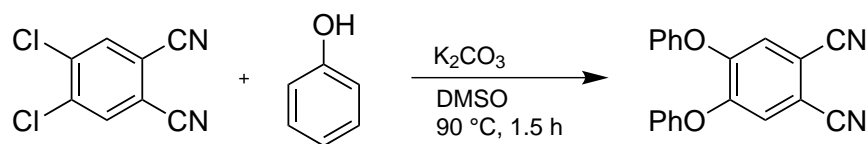
¹H-NMR: (**124a**) (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.05 (s, br, 2H, NH₂), 3.03 (hept, 1H, J = 6.8 Hz, CH-(CH₃)₂), 2.08 (s, 3H, C^{ar}-CH₃), 1.16 (d, 6H, J = 6.8 Hz, CH-(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR: (**124a**) (50 MHz, CDCl₃): δ = 164.2, 140.5, 129.3, 27.2, 24.9, 14.7 ppm.

¹H-NMR: (**124b**) (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.03 (m, 1H, Hth), 5.21 (s, br, 2H, NH₂), 2.35 (m, 2H, CH₂), 1.95 (m, 1H, CH-(CH₃)₂), 0.89 (d, 6H, J = 6.6 Hz, CH-(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR: (**124b**) (50 MHz, CDCl₃): δ = 167.5, 152.5, 102.9, 41.0, 28.1, 22.5 ppm.

8.2.1.7 4,5-Diphenoxyphthalonitril (125)



Die Synthese wurde analog zu der literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.^[139]

1,2-Dichlor-4,5-dicyanobenzol (1.0 g, 5.1 mmol, 1.0 Äq.) und Phenol (2.87 g, 30 mmol, 6.0 Äq.) werden in 10 mL DMSO gelöst und auf 90 °C erhitzt. Kaliumcarbonat (11.22 g, 81 mmol, 16 Äq.) wird in acht Portionen zu je ca. 1.4 g im Abstand von je 5 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich von farblos nach gelb. Nach beendeter Kaliumcarbonat-Zugabe wird noch 30 min bei 90 °C gerührt und anschließend auf ca. 400 mL Eiswasser gegossen. Der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, DCM).

Ausbeute: 1.36 g (4.4 mmol, 86%) weißer Feststoff.

DC: $R_f = 0.36$ (Silica, DCM).

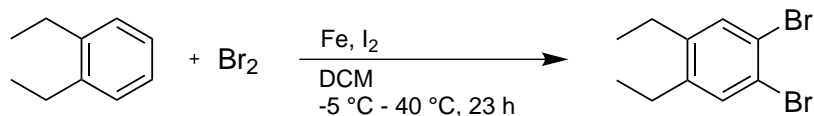
MS (ESI): $m/z = 313.98$ [M+H]⁺.

HRMS (EI): $m/z = 312.08933$ [M]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.50$ -7.43 (m, 4H, H^{Ph}), 7.33-7.26 (m, 2H, H^{Ph}), 7.16 (s, 2H, PhO-C-CH-C-CN), 7.11-7.06 (m, 4H, H^{Ph}) ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 242, 281$ nm.

8.2.1.8 1,2-Dibrom-4,5-diethylbenzol (126)



Die Synthese orientiert sich an der Literaturvorschrift^[145] und wurde von *N. A. Engel* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

Diethylbenzol (3.0 g, 22 mmol, 1.0 Äq.), Eisenpulver (154 mg, 2.8 mmol, 0.13 Äq.) und Iod (61 mg, 0.3 mmol, 0.01 Äq.) werden in 10 mL Dichlormethan in einem Dreihalskolben mit Septum und Waschflaschen (mit Natronlauge gefüllt) auf 0 °C gekühlt (Eisbad). Brom (7.56 g, 47 mmol, 2.1 Äq.) wird mit Dichlormethan im Verhältnis 2:1 verdünnt und über eine Spritze innerhalb von 2.5 Stunden zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach weitere 10 Stunden bei 35 °C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch dreimal mit je 15 mL 5%-iger Natriumsulfatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird destilliert und säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Pentan).

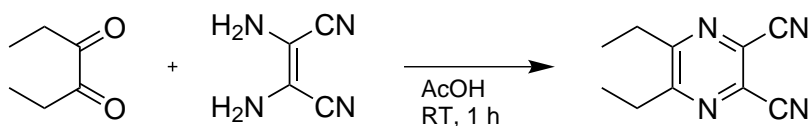
Ausbeute: 0.805 g (2.8 mmol, 12%) farbloses Öl.

MS (ESI): $m/z = 292$ [M]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.39$ (m, 2H, H^{ar}), 2.58 (q, 4H, CH₂), 1.21 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.0, 133.3, 121.6, 25.0, 15.0$ ppm.

8.2.1.9 5,6-Diethylpyrazin-2,3-dicarbonitril (127)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[116] Das Produkt ist literaturbekannt.^[142]

3,4-Hexandion (1.0 g, 8.8 mmol, 1.0 Äq.) und Diaminomaleonitril (947 mg, 8.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in 150 mL Eisessig gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, Ethylacetat).

Ausbeute: 1.57 g (8.4 mmol, 96%) hellbrauner Feststoff. Wird ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese von **16** eingesetzt.

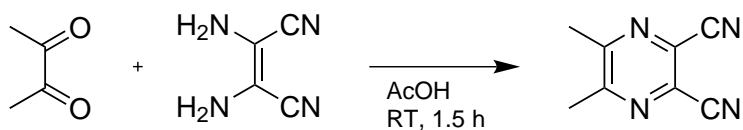
DC: $R_f = 0.69$ (Silica, Ethylacetat).

MS (ESI): $m/z = 1186.1$ $[M]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 3.04$ -2.93 (q, 4H, $J = 7.39$ Hz, CH₂-CH₃), 1.39-1.32 (t, 6H, $J = 7.39$ Hz, CH₂-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 161.1$, 130.1, 113.2, 27.6, 11.2 ppm.

8.2.1.10 5,6-Dimethylpyrazin-2,3-dicarbonitril (128)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[116] Das Produkt ist literaturbekannt.^[141]

2,3-Butandion (1.0 g, 12 mmol, 1.0 Äq.) und Diaminomaleonitril (1.26 g, 12 mmol, 1.0 Äq.) werden in 180 mL Eisessig gelöst und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, Ethylacetat).

Ausbeute: 1.78 g (11 mmol, 97%) hellbrauner Feststoff.

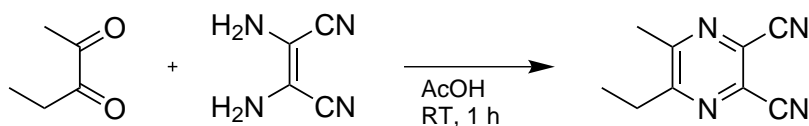
MS (ESI): $m/z = 117$ [M-CN-CH₃]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 2.34$ (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 158.0, 130.5, 113.5, 22.8$ ppm.

IR (ATR): $\nu = 3000$ (w), 2240 (s), 1535 (s) cm⁻¹.

8.2.1.11 5-Ethyl-6-methylpyrazin-2,3-dicarbonitril (129)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[116] Das Produkt ist literaturbekannt.^[143]

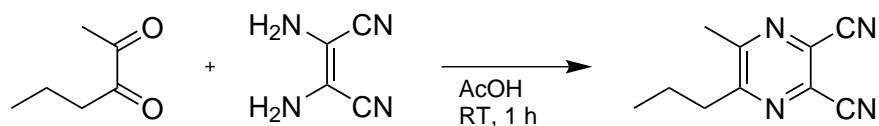
2,3-Pentandion (1.0 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) und Diaminomaleonitril (1.08 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) werden in 150 mL Eisessig gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, Ethylacetat).

Ausbeute: 1.62 g (9.4 mmol, 94%) oranger Feststoff.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 3.03-2.92 (q, 2H, J = 7.4 Hz, CH₂-CH₃), 2.71 (s, 3H, C^{ar}-CH₃), 1.35 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH₂-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) δ = 161.9, 157.6, 130.7, 130.2, 113.5, 113.4, 28.6, 22.2, 11.0 ppm.

8.2.1.12 5-Methyl-6-propylpyrazin-2,3-dicarbonitril (130)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[116] Das Produkt ist literaturbekannt.^[144]

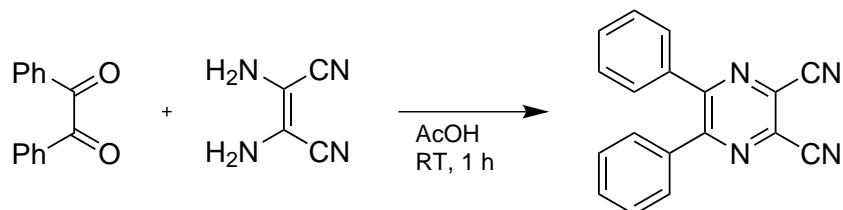
2,3-Hexandion (1.0 g, 8.8 mmol, 1.0 Äq.) und Diaminomaleonitril (947 mg, 8.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in 150 mL Eisessig gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, Ethylacetat).

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkles Öl.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.90 (t, 2H, J = 7.6 Hz, C^{ar}-CH₂), 2.71 (s, 3H, C^{ar}-CH₃), 1.86-1.75 (sext, 2H, J = 7.5 Hz, CH₂-CH₂-CH₃), 1.02 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH₂-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) δ = 161.2, 157.7, 130.5, 130.1, 113.4, 60.4, 37.0, 22.3, 20.5, 13.8 ppm.

8.2.1.13 5,6-Diphenylpyrazin-2,3-dicarbonitril (131)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[116] Das Produkt ist literaturbekannt.^[141]

Benzil (1.0 g, 4.8 mmol, 1.0 Äq.) und Diaminomaleonitril (0.51 g, 4.8 mmol, 1.0 Äq.) werden in 100 mL Eisessig gelöst und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, Ethylacetat).

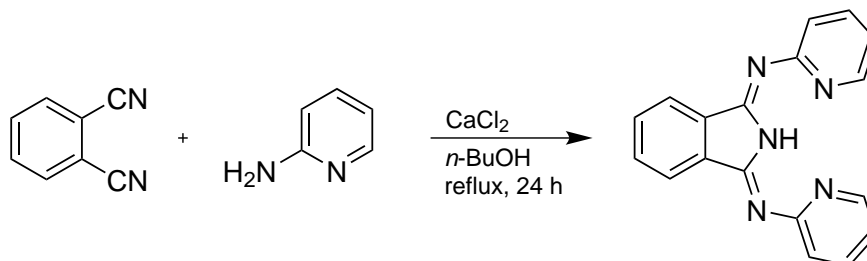
Ausbeute: nicht bestimmt, hellbrauner Feststoff. Wird ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese von **35** eingesetzt.

¹H-NMR: (200 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.48-7.42 (m, H^{Ph}), 3.37 (s, CH) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 154.8, 135.6, 130.7, 130.08, 129.7, 128.7, 114.2 ppm.

8.2.2 BPI-Liganden

8.2.2.1 N^1, N^3 -Bis(pyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (BPI, 1)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen^[68] und wurde bereits in der Diplomarbeit^[137] beschrieben. Das Produkt ist literaturbekannt.^[85]

1,2-Dicyanobenzol (10 g, 78 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (15.4 g, 164 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (0.87 g, 7.8 mmol, 0.1 Äq.) werden in 150 mL n -Butanol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert und aus DCM/ n -Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 12.8 g (43 mmol, 55%) gelbe Nadeln.

MS (ESI): $m/z = 299.1160$ $[\text{M}]^+$.

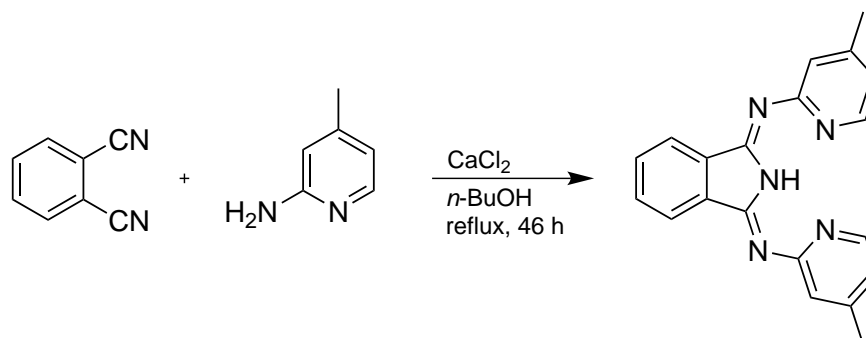
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 13.94$ (s, br, 1H, NH), 8.62 (m, 2H, H^{py}), 8.03 (m, 2H, H^{H}), 7.79 (m, 2H, H^{py}), 7.69 (m, 2H, H^{H}), 7.45 (m, 2H, H^{py}), 7.15 (m, 2H, H^{py}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 161.1, 154.0, 148.5, 138.7, 136.5, 132.2, 123.8, 122.9, 120.8$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 237, 278, 287, 297, 317, 330, 346, 365, 387, 409$ nm.

IR (ATR): $\nu = 1622$ (m), 1576 (m), 1551 (m), 1455 (s), 1427 (s), 1374 (w), 1305 (w), 1259 (m), 1249 (m), 1216 (m), 1141 (w), 1097 (w), 1042 (w), 1033 (w), 992 (w), 959 (w), 886 (w), 853 (w), 838 (w), 809 (w), 793 (w), 783 (m), 771 (s), 737 (m), 688 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 72.23, H 4.38, N 23.40; gef.: C 71.98, H 4.39, N 23.66.

8.2.2.2 N^1,N^3 -Bis(4-methylpyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (4MeBPI, 2)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Die Synthese wurde von V. Kuhn im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt. Das Produkt ist literaturbekannt.^[81]

1,2-Dicyanobenzol (1.0 g, 7.8 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-methylpyridin (1.78 g, 16.4 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (87 mg, 0.8 mmol, 0.1 Äq.) werden in 50 mL *n*-Butanol suspendiert und 46 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Gradient von DCM auf DCM + 2% MeOH).

Ausbeute: 1.10 g (3.4 mmol, 43%) gelber Feststoff.

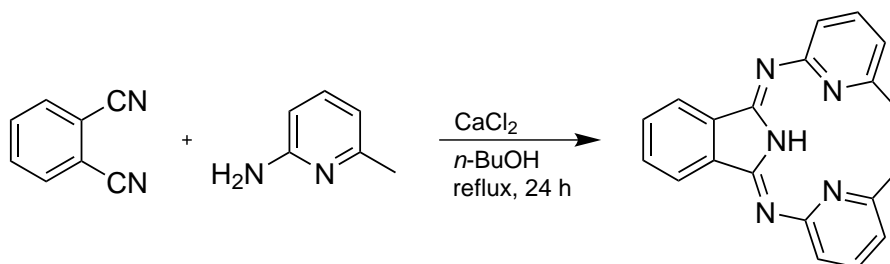
MS (ESI): $m/z = 328.21$ $[M+H]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 14.01$ (s, br, 1H, NH), 8.48-8.43 (m, 2H, H^{py}), 8.08 (m, 2H, H^{ii}), 7.64 (m, 2H, H^{ii}), 7.30 (s, 2H, H^{py}), 6.94 (m, 2H, H^{py}), 2.39 (s, 6H, CH_3) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 238, 240, 277, 295, 330, 346, 366, 386, 409$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3214$ (w), 3049 (w), 2918 (w), 1740 (s), 1639 (m), 1626 (m), 1590 (s), 1539 (s), 1460 (s), 1358 (m), 1304 (m), 1280 (m), 1240 (s), 1176 (m), 1095 (m), 883 (s), 844 (s), 812 (s), 769 (s) cm^{-1} .

8.2.2.3 N^1,N^3 -Bis(6-methylpyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (6MeBPI, 3)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[81]

1,2-Dicyanobenzol (2.0 g, 15.6 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-6-methylpyridin (3.54 g, 32.8 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (173 mg, 1.6 mmol, 0.1 Äq.) werden in 30 mL *n*-Butanol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und das Rohprodukt aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.32 g (4.0 mmol, 26%) gelber Feststoff.

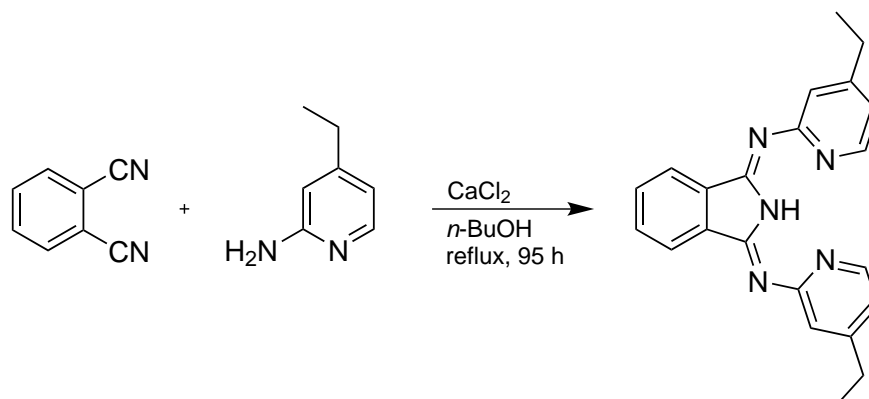
MS (ESI): $m/z = 328.15$ $[M+H]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.10\text{--}8.06$ (m, 2H, H^{ii}), 7.68–7.60 (m, 4H, H^{ii} und H^{py}), 7.21–7.17 (m, 2H, H^{py}), 6.96–6.93 (m, 2H, H^{py}), 2.51 (s, 6H, CH_3) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 278, 301, 334, 350, 370, 386$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3283$ (w, br), 1655 (m), 1633 (s), 1584 (s), 1558 (vs), 1469 (s), 1442 (vs), 1406 (m), 1372 (m), 1283 (m), 1206 (m), 1166 (m), 1150 (m), 1088 (m), 1048 (m), 1000 (m), 962 (m), 885 (m), 847 (m), 816 (m), 803 (m), 794 (m), 775 (vs), 757 (m), 734 (m), 684 (vs), 675 (vs), 662 (s), 626 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 73.37, H 5.23, N 21.39; gef.: C 73.14, H 5.17, N 21.37.

8.2.2.4 N^1,N^3 -Bis(4-ethylpyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (4EtBPI, 4)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[81]

1,2-Dicyanobenzol (300 mg, 2.3 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-ethylpyridin (600 mg, 5.0 mmol, 2.1 Äq.) und was-serfreies Calciumchlorid (26 mg, 0.23 mmol, 0.1 Äq.) werden in 26 mL *n*-Butanol suspendiert und 95 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulen-chromatographisch gereinigt (Silica, Diethylether/Pentan 1:1).

Ausbeute: 442 mg (1.2 mmol, 53%) gelber Feststoff.

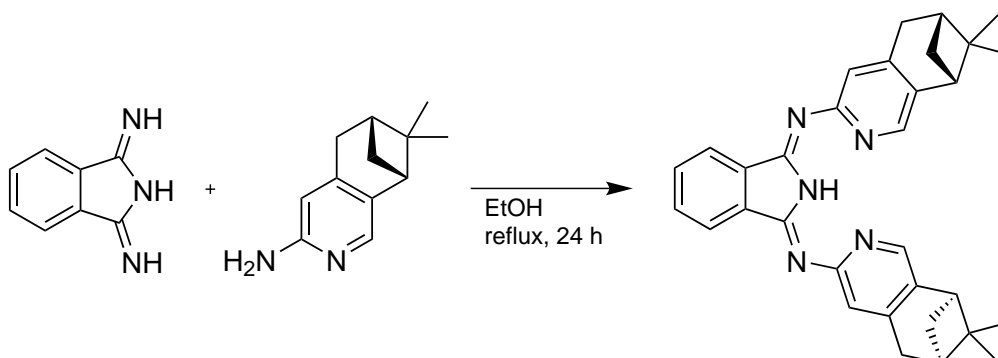
DC: $R_f = 0.63$ (Ethylacetat), 0.29 (Laufmittel) (Silica).

$^1\text{H-NMR}$: Die Spektren stehen im Einklang mit den von *Scheja* erhaltenen.^[87]

$^{13}\text{C-NMR}$: Die Spektren stehen im Einklang mit den von *Scheja* erhaltenen.^[87]

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 276, 285, 295, 316, 330, 346, 366, 386, 409 \text{ nm}$.

8.2.2.5 N^1,N^3 -Bis((6*R*,8*R*)-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoisochinolin-3-yl)-isoindolin-1,3-diimin (myrBPI, 5)

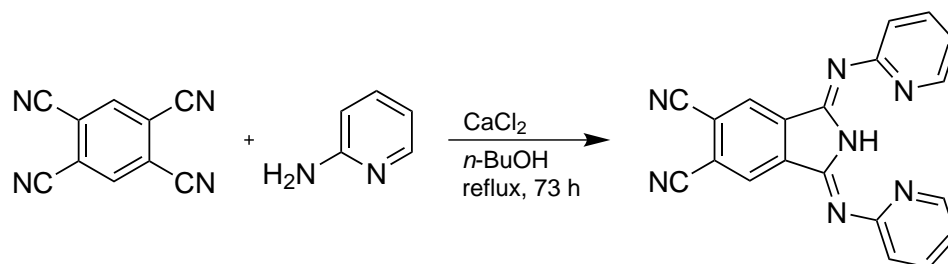


Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen^[68] und wurde bereits in der Diplomarbeit^[137] beschrieben. Das Produkt ist literaturbekannt.^[103]

Diiminoisoindolin (251 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) und Aminopyridin **122** (683 mg, 3.6 mmol, 2.1 Äq.) werden in 12 mL Ethanol gelöst und 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbgrüne Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Gradient von *n*-Pentan → *n*-Pentan/Ethylacetat 2:1).

Ausbeute:	345 mg (0.7 mmol, 41%) gelber Feststoff.
MS (ESI):	$m/z = 488.2809 [M+H]^+$, $510.2627 [M+Na]^+$.
$^1\text{H-NMR}$:	(200 MHz, CDCl_3) $\delta = 14.09$ (s, br, 1H, NH), 8.15 (s, 2H, H^{py}), 8.05 (dd, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 2H, H^{ii}), 7.62 (dd, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, 2H, H^{ii}), 7.27 (s, 2H, H^{py}), 3.02 (m, 4H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 2.87 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{C}_q\text{-CH}$), 2.75-2.68 (m, 2H, CH-CHH-CH), 2.32-2.27 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 1.42 (s, 3H, CH_3), 1.25 (d, $^3J = 9.6$ Hz, 2H, CH-CHH-CH), 0.66 (s, 3H, CH_3) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$:	(75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 159.3, 153.2, 146.7, 143.8, 139.6, 136.1, 131.4, 122.5, 44.6, 40.2, 39.7, 32.9, 32.2, 26.2, 21.6$ ppm.
UV/Vis (CH_2Cl_2):	$\lambda = 293, 306, 339, 357, 379, 400, 425$ nm.
IR (ATR):	$\nu = 2921$ (w), 1627 (s), 1589 (vs), 1472 (s), 1233 (m), 1090 (m), 1032 (m), 799 (m, br), 776 (m), 701 (s) cm^{-1} .
Elementaranalyse:	ber. + 0.25 H_2O : C 78.10, H 6.86, N 14.23; gef.: C 78.22, H 6.84, N 14.32.
Röntgenstrukturanalyse:	Messung und Verfeinerung wurden von Dr. A. Scheja durchgeführt. Kristallisation: Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine DCM-Lösung. Kristalldaten: $\text{C}_{32}\text{H}_{33.2}\text{N}_5\text{O}_{0.1}$, 489.35 g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a=6.251(2)$ Å, $b=17.8306(5)$ Å, $c=23.9916(6)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V=2674.1(9)$ Å ³ , $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.211$ g/cm ³ , $\mu(\text{Cu-K}\alpha)=0.563$ mm ⁻¹ , $R_1=0.438$, $wR_2=0.1033$, absoluter Strukturparameter ^{citeFlack} -0.2(4). (bb4as)

8.2.2.6 1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolin-5,6-dicarbonitril (BPI(CN), 8)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2,4,5-Tetracyanobenzol (300 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (333 mg, 3.5 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (19 mg, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) werden in 20 mL *n*-Butanol suspendiert und 73 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene grüne Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen.

Ausbeute: 536 mg (1.5 mmol, 91%) grüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 350.18 [M+H]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.68\text{--}8.64$ (m, 2H, H^{py}), 8.55 (s, 2H, Hⁱⁱ), 7.89–7.80 (m, 2H, H^{py}), 7.56–7.52 (m, 2H, H^{py}), 7.23–7.19 (m, 2H, H^{py}) ppm.

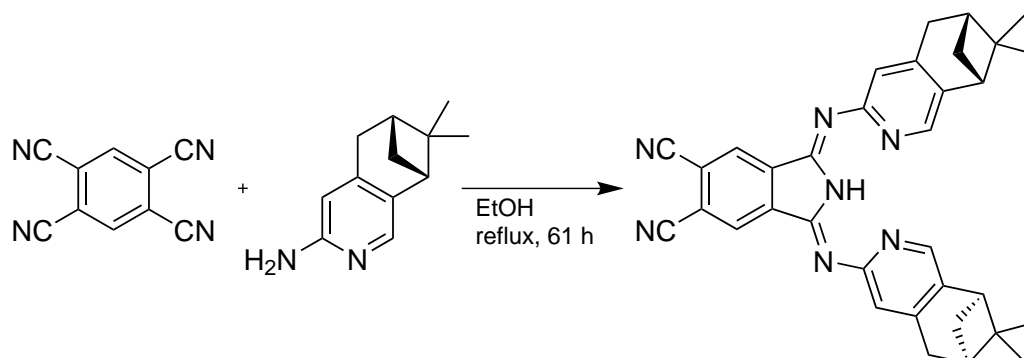
¹³C-NMR: (CDCl₃) $\delta =$ Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein auswertbares ¹³C-NMR aufgenommen werden. ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 312, 349, 369, 392, 413, 437$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3199$ (w, br), 3057 (w), 2237 (w), 1626 (vs), 1608 (m), 1573 (vs), 1554 (vs), 1458 (s), 1430 (vs), 1356 (w), 1311 (w), 1291 (w), 1262 (m), 1244 (m), 1205 (vs), 1144 (m), 1114 (m), 1092 (m), 1045 (w), 995 (m), 965 (w), 900 (m), 883 (w), 853 (w), 794 (vs), 755 (s), 731 (s), 703 (s), 663 (w), 613 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 68.76, H 3.17, N 28.07; gef.: C 68.53, H 3.20, N 27.82.

8.2.2.7 1,3-Bis(((6*R*,8*R*)-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanisoquinolin-3-yl)imino)-isoindolin-5,6-dicarbonitril (myrBPI(CN), 9)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Tetracyanobenzol (62 mg, 0.34 mmol, 1.0 Äq.), Aminopyridin **122** (130 mg, 0.7 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (4 mg, 0.03 mmol, 0.1 Äq.) werden in 4 mL Ethanol suspendiert und 61 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 82 mg (0.15 mmol, 44%) gelbgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 538.45$ $[M+H]^+$.

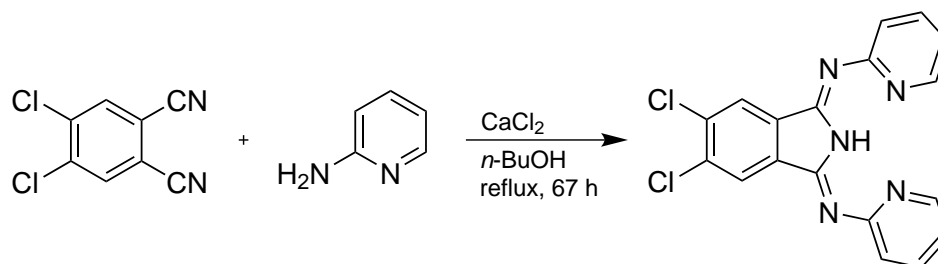
¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 8.53 (s, 2H, H^{ar}), 8.22 (s, 2H, H^{ar}), 7.37 (s, 2H, H^{ar}), 3.08 (m, 4H, C^{py}-CH₂), 2.95 (m, 2H, CH₂-CH), 2.76 (m, 2H, CH₂-CH), 2.34 (s, br, 2H, CH-CHH-CH), 1.44 (s, 6H, CH₃), 1.26 (d, 2H, CH-CHH-CH), 0.68 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) δ = 158.1, 149.0, 147.2, 144.1, 141.1, 139.7, 127.8, 123.5, 117.5, 115.3, 44.7, 40.1, 39.6, 32.9, 32.0, 26.2, 21.6 ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ = 345, 366, 386, 410, 434, 462 nm.

IR (ATR): ν = 2935 (m, br), 2233 (w), 2162 (w), 2029 (w, br), 1981 (w), 1742 (vw), 1639 (s), 1591 (vs), 1475 (vs), 1427 (m), 1400 (m), 1352 (w), 1306 (w), 1288 (m), 1256 (m), 1232 (s), 1211 (m), 1182 (m), 1099 (m), 1026 (w), 947 (w), 906 (m), 876 (w), 812 (m), 731 (m), 704 (s), 660 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.8 CH₂Cl₂: C 69.02, H 5.43, N 16.19; gef.: C 68.93, H 5.69, N 16.54.

8.2.2.8 5,6-Dichlor-*N*¹,*N*³-bis(pyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (BPI(Cl), 10)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[115]

1,2-Dichloro-4,5-dicyanobenzol (1.0 g, 6.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (1.33 g, 14.1 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (74 mg, 0.7 mmol, 0.1 Äq.) werden in 74 mL *n*-Butanol suspendiert und 67 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der entstandene gelbgrüne Feststoff abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1.45 g (4.0 mmol, 59%) grünlich-gelbe Nadeln.

MS (ESI): $m/z = 368.04$ [M+H]⁺.

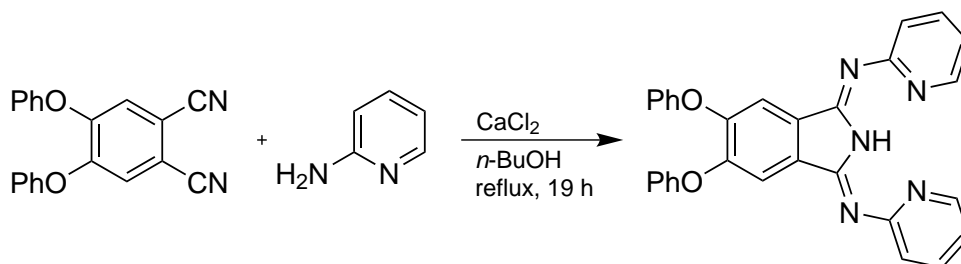
¹H-NMR: (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 14.04$ (s, br, 1H, *NH*), 8.64-8.60 (m, 2H, *H^{py}*), 8.17 (s, 2H, *Hⁱⁱ*), 7.83-7.74 (m, 2H, *H^{py}*), 7.47-7.43 (m, 2H, *H^{py}*), 7.18-7.12 (m, 2H, *H^{py}*) ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 297, 334, 350, 370, 390, 413$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3220$ (w), 1630 (s), 1577 (s), 1552 (s), 1454 (s), 1430 (s), 1399 (s), 1355 (s), 1286 (m), 1264 (m), 1204 (s), 1165 (s), 1146 (s), 1089 (s), 880 (s), 789 (vs), 742 (vs), 729 (vs), 704 (vs), 666 (s), 632 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 58.71, H 3.01, N 19.02; gef.: C 58.64, H 3.00, N 19.27.

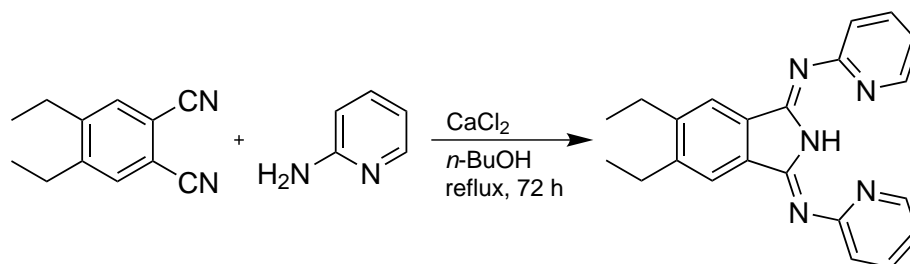
8.2.2.9 5,6-Diphenoxy- N^1,N^3 -di(pyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (BPI(OPh), 11)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

125 (20 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (13 mg, 0.13 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (0.7 mg, 0.006 mmol, 0.1 Äq.) werden in 0.5 mL *n*-Butanol suspendiert und 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene grüne Feststoff wird abfiltriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute:	14 mg (0.03 mmol, 45%) grüner Feststoff.
MS (ESI):	$m/z = 482.32 [M-H]^+$, 405.28 $[M-C_6H_5]^+$, 328.25 $[M-2(C_6H_5)]^+$.
1H-NMR:	(200 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 13.88$ (s, br, 1H, NH), 8.60-8.58 (m, 2H, H^{py}), 7.76-7.70 (m, 2H, H^{py}), 7.66 (s, 2H, H^i), 7.41-7.35 (m, 5H, H_{OPh}), 7.19-7.14 (m, 2H, H^{py}), 7.12-7.07 (m, 5H, H_{OPh}) ppm.
^{13}C-NMR:	(50 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 160.4$, 156.6, 153.1, 151.6, 147.9, 138.2, 131.6, 130.3, 130.1, 124.1, 123.2, 120.4, 119.6, 119.1, 113.8 ppm.
UV/Vis (CH_2Cl_2):	$\lambda = 279, 301, 350, 367, 388, 411$ nm.
IR (ATR):	$\nu = 3036$ (w), 1632 (m), 1578 (s), 1555 (m), 1490 (m), 1470 (s), 1456 (s), 1440 (m), 1369 (s), 1298 (m), 1236 (m), 1206 (vs), 1075 (w), 998 (w), 876 (m), 791 (m), 774 (m), 746 (m), 735 (m), 711 (m), 687 (m) cm^{-1} .
Elementaranalyse:	ber. + 0.12 CH_2Cl_2 : C 73.27, H 4.34, N 14.18; gef.: C 73.15, H 4.33, N 14.38.
Röntgenstrukturanalyse:	Messung und Verfeinerung wurden von Dr. C. Kleeberg durchgeführt. Kristallisation: Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine $CHCl_3$ -Lösung. Kristalldaten: $C_{31.50}H_{23.03}Br_{0.53}Cl_{4.50}N_5O_2$, 705.70 g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe <i>Pbcn</i> , $a=31.652(1)$ Å, $b=13.8191(4)$ Å, $c=28.9587(7)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V=12666.8(6)$ Å ³ , $Z = 16$, $\rho_{calc} = 1.478$ g/cm ³ , $\mu(Mo-K_\alpha)=1.123$ mm ⁻¹ , $R_1=0.1158$, $wR_2=0.1408$. (bb2ck)

8.2.2.10 5,6-Diethyl- N^1,N^3 -bis(pyridin-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (BPI(Et), 132)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Die Synthese wurde von *N. A. Engel* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

Dicyanobenzol **126** (0.18 g, 1.04 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (0.205 g, 2.18 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (12 mg, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) werden in 20 mL *n*-Butanol suspendiert und 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der resultierende schwarze Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Silica, DCM mit 1% MeOH).

Ausbeute: 25 mg (7 μ mol, 7%) gelber Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 356$ $[M+H]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 13.93$ (s, br, 1H, NH), 8.62 (m, 2H, H^{py}), 7.88 (s, 2H, H^{ii}), 7.76 (m, 2H, H^{py}), 7.46 (m, 2H, H^{py}), 7.11 (m, 2H, H^{py}), 2.80 (q, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.34 (t, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

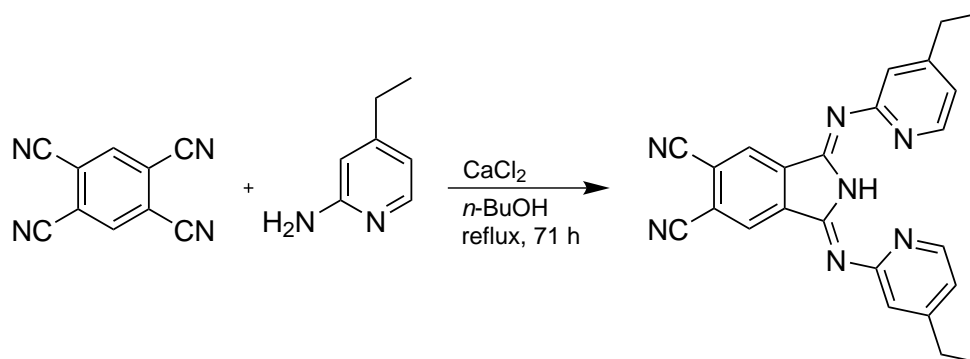
$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 160.8, 154.4, 147.9, 145.5, 138.2, 133.7, 123.2, 122.3, 120.2, 26.2, 15.1$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 276, 286, 296, 333, 348, 365, 385, 407$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3047$ (w), 1746 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 74.8, H 6.0, N 19.8; gef.: C 71.6, H 6.2, N 15.7.

8.2.2.11 1,3-Bis(4-ethylpyridin-2-ylimino)isoindolin-5,6-dicarbonitril (4EtBPI(CN), 133)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Die Synthese wurde von V. Kuhn im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt.

1,2,4,5-Tetracyanobenzol (432 mg, 2.4 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-ethylpyridin (625 mg, 5.1 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (27 mg, 0.25 mmol, 0.1 Äq.) werden in 28 mL *n*-Butanol suspendiert und 71 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Gradient von Dichlormethan zu Dichlormethan mit 0.5% Methanol).

Ausbeute: 737 mg (1.82 mmol, 75%) dunkelgelber Feststoff.

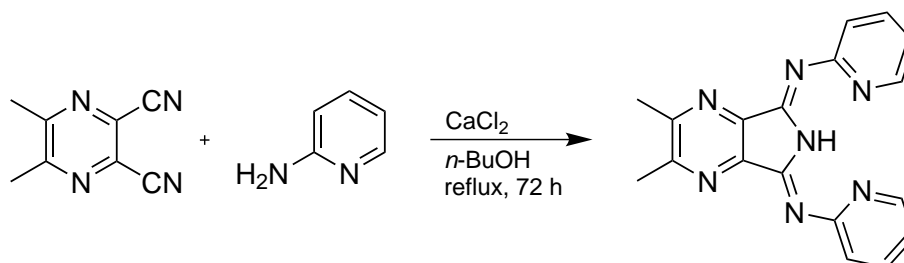
MS (ESI): $m/z = 406.29$ $[M+H]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.50$ - 8.43 (m, 1H, H^{py}), 8.15 (s, 1H, Hⁱⁱ), 7.24 - 7.20 (m, 1H, H^{py}), 7.05 (m, 2H, H^{py}), 2.74 (q, 2H, $J = 7.6$ Hz, CH₂CH₃), 1.33 (t, 6H, $J = 7.6$ Hz, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 159.1$, 155.7 , 149.5 , 147.7 , 139.2 , 127.5 , 123.4 , 121.4 , 117.4 , 114.9 , 28.1 , 14.1 ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 240, 318, 347, 416, 440, 469$ nm.

8.2.3 BPP-Liganden

8.2.3.1 2,3-Dimethyl- N^1,N^3 -bis(pyridin-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5,7(6H)-diimin (BPP(Me), 13)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **128** (0.5 g, 3.2 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (611 mg, 6.5 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (32 mg, 0.03 mmol, 0.1 Äq.) werden in 50 mL *n*-Butanol suspendiert und 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der resultierende schwarze Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Silica, DCM/MeOH 20:1).

Ausbeute: 248 mg (0.75 mmol, 43%) oranger Feststoff.

DC: $R_f = 0.15$ (Silica, DCM + 1% MeOH).

MS (ESI): $m/z = 330$ $[M+H]^+$, 352 $[M+Na]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 14.31$ (s, br, 1H, NH), 7.74 (m, 4H, H^{py}), 7.17 (m, 4H, H^{py}), 2.81 (s, 6H, CH_3) ppm.

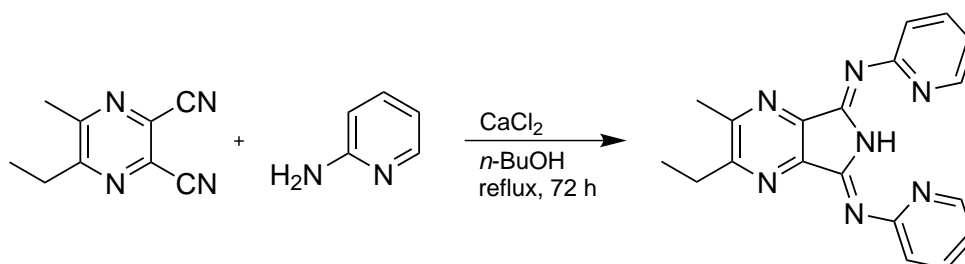
$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 160.2$, 152.1, 149.7, 147.8, 146.5, 138.3, 124.7, 121.1, 23.1 ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 280, 308, 370, 390, 414$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3047$ (w), 1746 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 65.64, H 4.59, N 29.77; gef.: C 65.25, H 4.70, N 29.68.

8.2.3.2 2-Ethyl-3-methyl-*N*¹,*N*³-bis(pyridin-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (BPP(MeEt), 14)

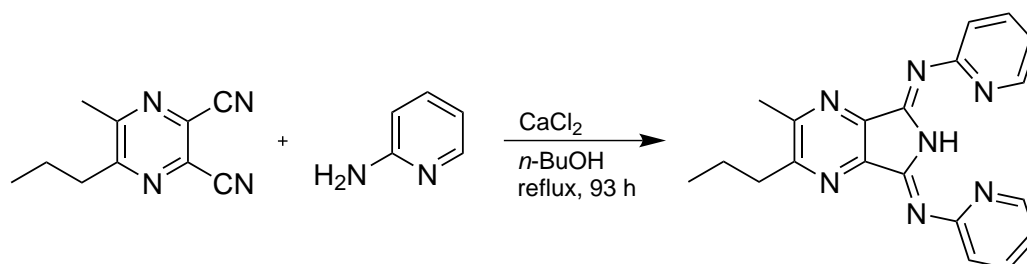


Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **129** (0.5 g, 2.9 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (0.57 g, 6.1 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (32 mg, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) werden in 40 mL *n*-Butanol suspendiert und 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Filtersäule, Silica, Ethylacetat).

- Ausbeute:** 215 mg (0.6 mmol, 22%) dunkelorananger Feststoff
- DC:** $R_f = 0.29$ (Silica, Ethylacetat).
- MS (ESI):** $m/z = 344.21$ $[M+H]^+$.
- ¹H-NMR:** (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 14.33$ (s, br, 1H, NH), 8.64 (m, 2H, H^{py}), 7.85-7.76 (m, 2H, H^{py}), 7.71-7.67 (m, 2H, H^{py}), 7.19-7.14 (m, 2H, H^{py}), 3.12 (q, 2H, $J = 7.5$ Hz, CH₂-CH₃), 2.85 (s, 3H, C^{ar}-CH₃), 1.43 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz, CH₂-CH₃) ppm.
- ¹³C-NMR:** (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 161.4, 160.1, 156.5, 149.7, 149.6, 147.7, 146.5, 146.3, 138.2, 124.6, 124.5, 121.0, 29.2, 22.5, 12.6$ ppm.
- UV/Vis (CH₂Cl₂):** $\lambda = 281, 308, 350, 371, 391, 414$ nm.
- IR (ATR):** $\nu = 3226$ (w, br), 2987 (w), 1632 (vs), 1577 (vs), 1553 (s), 1455 (vs), 1434 (vs), 1377 (m), 1345 (m), 1308 (m), 1263 (m), 1246 (m), 1205 (vs), 1137 (m), 1092 (w), 1012 (w), 791 (s), 733 (s), 711 (m), 686 (w) cm⁻¹.
- Elementaranalyse:** ber. + 0.6 H₂O: C 64.43, H 5.18, N 27.68; gef.: C 64.70, H 5.01, N 27.47.

8.2.3.3 2-Methyl-3-propyl-*N*¹,*N*³-bis(pyridin-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (BPP(MePr), 15)

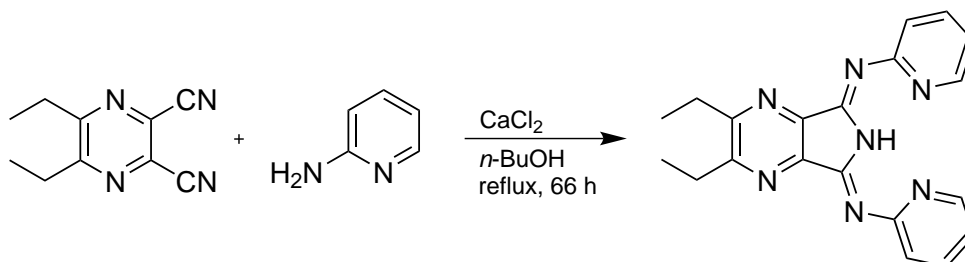


Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **130** (0.5 g, 2.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (0.53 g, 5.6 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (30 mg, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) werden in 30 mL *n*-Butanol suspendiert und 93 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Gradient von Dichlormethan → Dichlormethan + 1.5% Methanol).

- Ausbeute:** 209 mg (0.6 mmol, 22%) oranger Feststoff.
- DC:** $R_f = 0.42$ (Silica, Ethylacetat).
- MS (ESI):** $m/z = 358.24$ $[M+H]^+$, 380.24 $[M+Na]^+$, 737.18 $[2M+Na]^+$.
- ¹H-NMR:** (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 14.33$ (s, br, 1H, NH), 8.66-8.62 (m, 2H, H^{py}), 7.83-7.75 (m, 2H, H^{py}), 7.70-7.65 (m, 2H, H^{py}), 7.19-7.13 (m, 2H, H^{py}), 3.09-3.01 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 2.84 (s, 3H, C^{ar}-CH₃), 1.92-1.81 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 1.07 (t, 3H, $J = 7.3$ Hz, CH₂-CH₂-CH₃) ppm.
- ¹³C-NMR:** (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 160.6, 160.2, 156.6, 149.8, 149.6, 147.8, 146.6, 146.3, 138.3, 124.6, 121.0, 37.9, 22.7, 22.2, 14.3$ ppm.
- UV/Vis (CH₂Cl₂):** $\lambda = 284, 309, 349, 370, 391, 413$ nm.
- IR (ATR):** $\nu = 2962$ (w), 2871 (w), 1744 (m), 1630 (vs), 1578 (vs), 1556 (s), 1454 (s), 1434 (vs), 1383 (m), 1329 (m), 1281 (w), 1261 (m), 1247 (m), 1203 (s), 1176 (s), 1136 (m), 1092 (w), 1010 (w), 996 (w), 791 (vs), 754 (m), 735 (vs), 712 (w), 692 (w), 666 (w), 624 (w), 608 (w) cm⁻¹.
- Elementaranalyse:** ber. + 0.8 MeOH: C 65.22, H 5.84, N 25.60; gef.: C 65.17, H 5.56, N 25.33.

8.2.3.4 2,3-Diethyl-*N*¹,*N*³-bis(pyridin-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (BPP(Et), 16)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

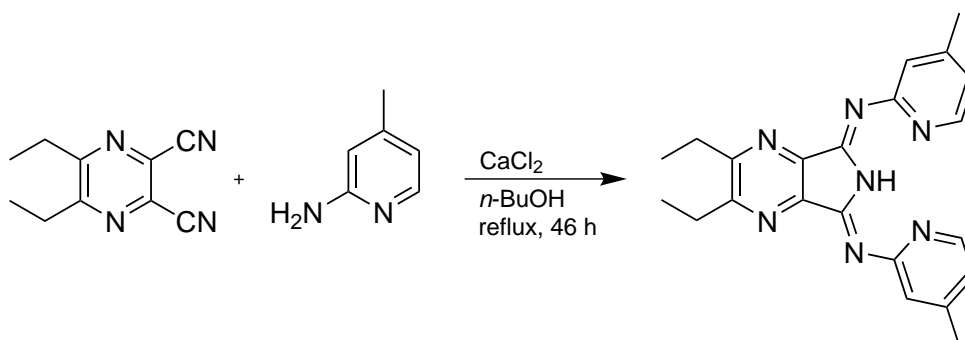
Dicyanopyrazin **127** (1.0 g, 5.4 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (1.06 g, 11.3 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (60 mg, 0.5 mmol, 0.1 Äq.) werden in 60 mL *n*-Butanol suspendiert und 66 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das dunkle, ölige Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Gradient von *n*-Pentan/Ethylacetat 2:1 auf reines Ethylacetat).

- Ausbeute:** 330 mg (0.9 mmol, 17%) gelboranger Feststoff.
- DC:** $R_f = 0.42$ (schmiert) (Silica, Ethylacetat).
- MS (ESI):** $m/z = 358.23$ $[M+H]^+$, 380.27 $[M+Na]^+$.
- ¹H-NMR:** (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 14.34$ (s, br, 1H, NH), 8.63-8.59 (m, 2H, H^{py}), 7.80-7.72 (m, 2H, H^{py}), 7.67-7.62 (m, 2H, H^{py}), 7.16-7.09 (m, 2H, H^{py}), 3.10 (q, $J = 7.53$ Hz, 4H, CH₂-CH₃), 1.41 (t, $J = 7.53$ Hz, 6H, CH₂-CH₃) ppm.
- ¹³C-NMR:** (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 161.0$, 160.2, 149.7, 147.7, 146.5, 138.2, 124.6, 120.9, 28.6, 13.6 ppm.
- UV/Vis (CH₂Cl₂):** $\lambda = 237, 284, 308, 371, 390, 413$ nm.
- IR (ATR):** $\nu = 3201$ (w, br), 2983 (w), 2161 (w, br), 1978 (w, br), 1633 (vs), 1580 (vs), 1556 (s), 1454 (s), 1435 (vs), 1377 (w), 1286 (m), 1264 (m), 1248 (m), 1208 (s), 1181 (m), 1146 (w), 1132 (w), 1093 (w), 1043 (w), 1043 (w), 1009 (w), 881 (w), 857 (vw), 793 (vs), 736 (s), 708 (w), 689 (w) cm⁻¹.
- Elementaranalyse:** ber.: C 67.21, H 5.36, N 27.43; gef.: C 67.04, H 5.39, N 27.75.

Röntgenstrukturanalyse: bb54bb

Kristallisation:	Verdampfen einer EtOAc-Lösung bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{20.02}\text{N}_7\text{O}_{0.51}$
Molekulargewicht:	366.43 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.65^\circ < \theta < 30.00^\circ$, 126198 Reflexe gemessen, 5492 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0325$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.42 x 0.42 x 0.36 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $C2/c$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 22.9785(8)$ Å, $b = 11.4614(3)$ Å, $c = 15.9737(5)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116.046(4)^\circ$ $V = 3779.7(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 30.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5492 / 0 / 282
Gütefaktor basierend auf F^2	1.024
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0440$, $wR_2 = 0.1138$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0528$, $wR_2 = 0.1212$
Restelektronendichte	0.449 / -0.215 eÅ ⁻³

8.2.3.5 2,3-Diethyl-*N*¹,*N*³-bis(4-methylpyridin-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (4MeBPP(Et), 17)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Die Synthese wurde von V. Kuhn im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt.

Dicyanopyrazin **127** (1.02 g, 5.5 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-methylpyridin (1.24 g, 11.5 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (61 mg, 0.6 mmol, 0.1 Äq.) werden in 40 mL *n*-Butanol suspendiert und 46 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das dunkle, ölige Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Gradient von Dichlormethan zu Dichlormethan mit 3% Methanol).

Ausbeute: 862 mg (2.2 mmol, 41%) gelboranger Feststoff.

DC: $R_f = 0.30$ (Silica, Ethylacetat).

MS (ESI): $m/z = 386.33$ $[M+H]^+$.

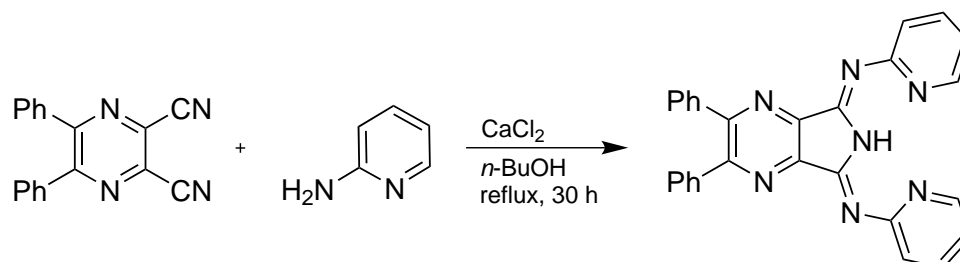
¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 14.35$ (s, 1H, NH), 8.52-8.44 (m, 2H, H^{py}), 7.50 (m, 2H, H^{py}), 6.98 (m, 2H, H^{py}), 3.12 (m, 4H, CH₂-CH₃), 2.39 (s, 6H, C^{py}-CH₃), 1.43 (t, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 160.8, 160.1, 149.6, 149.3, 147.3, 146.4, 125.0, 121.9, 28.5, 21.0, 13.4$ ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 236, 240, 308, 371, 391, 415$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3202$ (w), 2974 (w), 2932 (w), 1746 (w, br), 1639 (s), 1590 (s), 1543 (s), 1455 (m), 1376 (m), 1358 (m), 1274 (m), 1256 (w), 1230 (w), 1200 (s), 1148 (s), 1123 (m), 1095 (m), 1055 (m), 911 (w), 885 (w), 821 (s), 784 (s) cm⁻¹.

8.2.3.6 2,3-Diphenyl-*N*¹,*N*³-bis(pyridin-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (BPP(Ph), 18)



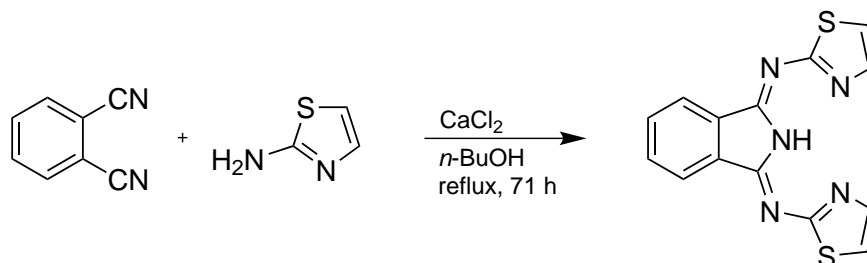
Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[64]

Dicyanopyrazin **131** (200 mg, 0.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (140 mg, 1.5 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (8 mg, 0.07 mmol, 0.1 Äq.) werden in 12 mL *n*-Butanol suspendiert und 30 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	95 mg (0.2 mmol, 30%) hellgrüner, fein-nadeliger Feststoff, der stark zur statischen Aufladung neigt.
MS (ESI):	$m/z = 454.24 [M+H]^+$, $476.33 [M+Na]^+$.
¹H-NMR:	(200 MHz, CDCl ₃) $\delta = 14.52$ (s, br, 1H, <i>NH</i>), 8.71-8.67 (m, 2H, <i>H^{py}</i>), 7.86-7.7.77 (m, 2H, <i>H^{py}</i>), 7.70-7.66 (m, 2H, <i>H^{py}</i>), 7.61-7.56 (m, 4H, <i>H^{Ph}</i>), 7.35-7.31 (m, 6H, <i>H^{Ph}</i>), 7.23-7.22 (m, 2H, <i>H^{py}</i>) ppm.
¹³C-NMR:	(50 MHz, CDCl ₃) $\delta = 192.3, 160.2, 156.6, 149.3, 147.9, 147.0, 138.4, 138.3, 130.5, 129.4, 128.3, 124.9, 121.2$ ppm.
UV/Vis (CH₂Cl₂):	$\lambda = 239, 357, 395, 420$ nm.
IR (ATR):	$\nu = 2159$ (m, br), 2030 (m, br), 1977 (m, br), 1633 (vs), 1579 (s), 1554 (m), 1454 (m), 1436 (m), 1423 (m), 1356 (s), 1264 (m), 1245 (w), 1207 (s), 1165 (m), 1093 (w), 928 (w), 887 (w), 847 (w), 790 (vs), 774 (m), 732 (s), 704 (vs), 694 (vs), 669 (m), 641 (m), 609 (m) cm ⁻¹ .
Elementaranalyse:	ber. + 0.25 H ₂ O: C 73.43, H 4.29, N 21.41; gef.: C 73.31, H 4.42, N 21.14.

8.2.4 BTI-Liganden

8.2.4.1 N^1,N^3 -Bis(thiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (BTI, 19)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[146]

1,2-Dicyanobenzol (450 mg, 3.5 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminothiazol (739 mg, 7.4 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (39 mg, 0.35 mmol, 0.1 Äq.) werden in 10 mL n -Butanol suspendiert und 71 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und mehrfach aus Dichlormethan und n -Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 43 mg (0.14 mmol, 39%) dunkelbraune Nadeln.

MS (ESI): $m/z = 312.12$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

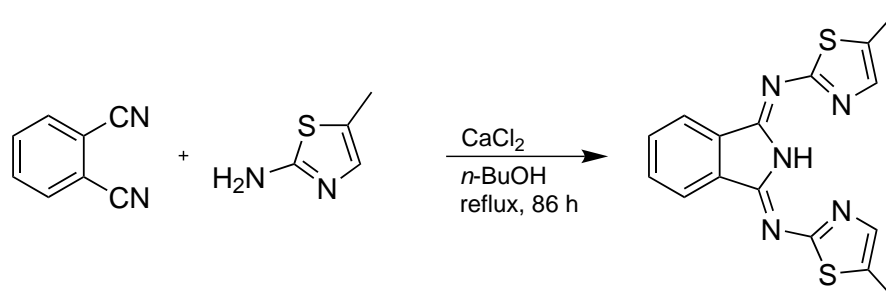
$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.07\text{--}8.03$ (dd, 2H, H^{ii}), 7.80 (d, 2H, H^{th}), 7.69–7.64 (dd, 2H, H^{ii}), 7.21 (d, 2H, H^{th}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 171.8, 152.8, 141.3, 133.1, 132.3, 123.1, 117.8$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 287, 373, 395, 419, 447$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3202$ (w, br), 3109 (w), 3077 (w), 1612 (m, br), 1479 (s), 1468 (m), 1371 (m), 1309 (m), 1298 (m), 1212 (m), 1123 (s), 1061 (m), 1042 (m), 776 (s), 735 (s), 723 (s), 701 (vs), 627 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 54.00, H 2.91, N 22.49; gef.: C 54.02, H 3.06, N 22.69.

8.2.4.2 N^1,N^3 -Bis(5-methylthiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (5MeBTI, 20)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[110]

1,2-Dicyanobenzol (0.5 g, 3.9 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-5-methylthiazol (0.94 g, 8.2 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (43 mg, 0.39 mmol, 0.1 Äq.) werden in 10 mL n -Butanol suspendiert und 86 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird über einen Büchnertrichter filtriert, der Filterkuchen mit wenig Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 326 mg (0.96 mmol, 25%) dunkelgelbe, feine Nadeln.

DC: $R_f = 0.70$ (Silica, Ethylacetat).

MS (ESI): $m/z =$

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.04\text{--}8.00$ (dd, 2H, H^{ii}), 7.65–7.60 (dd, 2H, H^{ii}), 7.26 (s, 2H, H^{th}), 2.48 (s, 6H, H_{Me}) ppm.

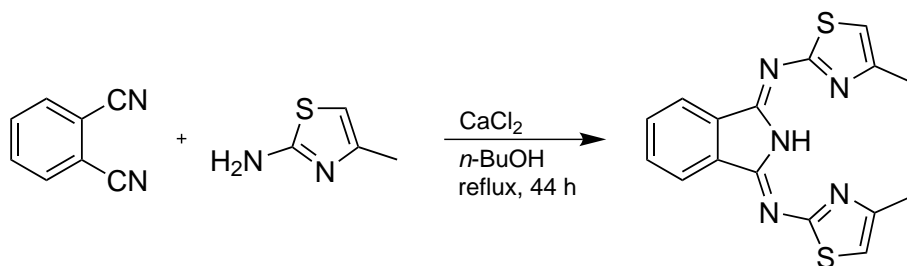
$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.1, 152.2, 138.8, 135.1, 132.5, 132.0, 123.0, 12.6$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 292, 384, 408, 433, 464$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2920$ (w), 1671 (w), 1603 (vs), 1526 (s), 1454 (m), 1411 (m), 1378 (m), 1312 (w), 1294 (s), 1219 (s), 1194 (s), 1170 (m), 1042 (m), 983 (m), 886 (w), 853 (m), 774 (s), 739 (m), 703 (vs), 673 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 56.61, H 3.86, N 20.63; gef.: C 56.55, H 3.91, N 20.76.

8.2.4.3 N^1,N^3 -Bis(4-methylthiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (4MeBTI, 21)



Die Verbindung wurde bereits von *Dr. Kleeberg* im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert.^[68] In dieser Arbeit wurden lediglich noch vorhandene Reste 5-Isopropyl-4-methylthiazol-2-amin (**124a**) und Diiminoisoindolin umgesetzt. Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[81]

Diiminoisoindolin (9.69 g, 67 mmol, 1.0 Äq.) und Aminothiazol **124a** (19.05 g, 167 mmol, 2.1 Äq.) werden in *n*-Butanol suspendiert und 44 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird über einen Büchnertrichter filtriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan gewaschen. Er ist bereits rein; kristallines Material kann durch Übersichten einer Lösung in Dichlormethan mit *n*-Hexan erhalten werden.

Ausbeute: nicht bestimmt, hellbrauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 340.10$ $[M+H]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.09\text{--}8.05$ (dd, 2H, H^{ii}), 7.67–7.63 (dd, 2H, H^{ii}), 6.80 (s, 2H, H^{th}), 2.57 (s, 6H, H_{Me}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.7, 152.1, 151.3, 135.1, 132.1, 123.1, 112.7, 18.4$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 232, 291, 384, 407, 433, 462$ nm.

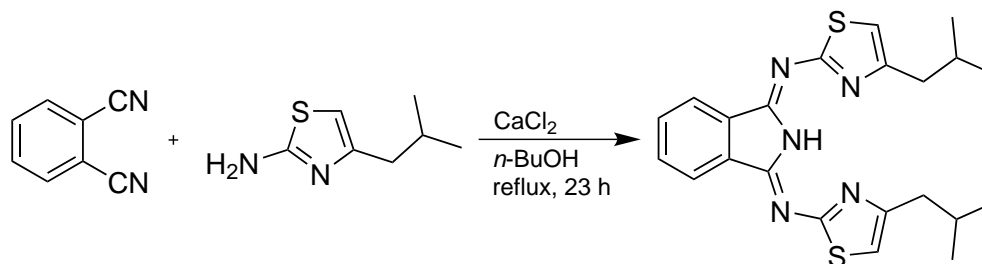
IR (ATR): $\nu = 3236$ (w), 3086 (w), 2918 (w), 1610 (s), 1518 (m), 1470 (m), 1418 (w), 1366 (w), 1298 (m), 1213 (m), 1194 (m), 1171 (w), 1128 (m), 1092 (w), 1041 (s), 860 (m), 766 (m), 744 (m), 700 (vs), 621 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 56.61, H 3.86, N 20.63; gef.: C 56.30, H 3.95, N 18.95.

Röntgenstrukturanalyse: bb21bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}_2$
Molekulargewicht:	339.43 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 \AA), $3.23^\circ < \theta < 75.92^\circ$, 56512 Reflexe gemessen, 18867 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0367$]
Temperatur:	100(2) K
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 12$
Zellkonstanten:	$a = 14.266(2) \text{ \AA}$, $b = 20.161(2) \text{ \AA}$, $c = 18.355(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 64.80(1)^\circ$, $\beta = 74.942(8)^\circ$, $\gamma = 89.913(8)^\circ$ $V = 4576.6(9) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 67.68^\circ$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	18867 / 0 / 1273
Gütefaktor basierend auf F^2	0.942
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.1134$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0974$, $wR_2 = 0.1563$
Restelektronendichte	$0.535 / -0.310 \text{ e\AA}^{-3}$

8.2.4.4 N^1,N^3 -Bis(4-isobutylthiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (4iBuBTI, 23)

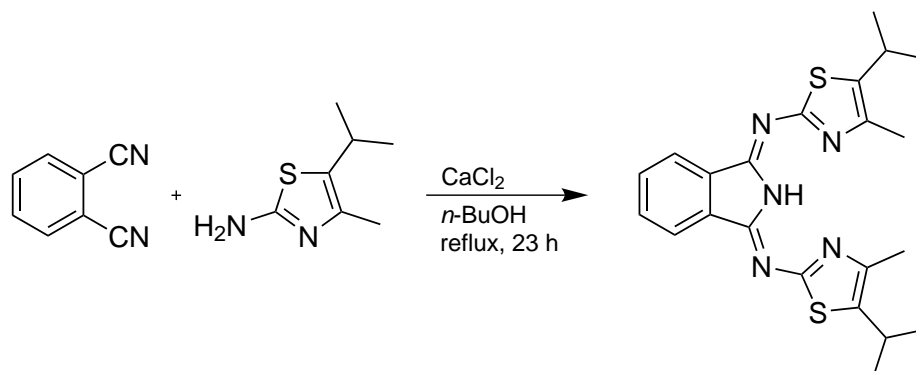


Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2-Dicyanobenzol (200 mg, 1.6 mmol, 1.0 Äq.), **124b** (486 mg, 3.1 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (17 mg, 0.16 mmol, 0.1 Äq.) werden in 12 mL *n*-Butanol suspendiert und 23 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silica, *n*-Pentan/Diethylether 4:1).

Ausbeute:	nicht bestimmt; gelber Feststoff.
DC:	$R_f = 0.76$ (Silica, Ethylacetat).
MS (ESI):	$m/z = 424.23$ $[M+H]^+$, 446.26 $[M+Na]^+$.
$^1\text{H-NMR}$:	(200 MHz, CDCl_3) $\delta = 12.66$ (s, br, 1H, NH), 8.03-7.98 (m, 2H, H^{ii}), 7.64-7.60 (m, 2H, H^{ii}), 6.76 (s, 2H, H^{th}), 2.78 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 2.14 (hept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$), 0.98 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H, CH-CH_3) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$:	(50 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.1, 155.3, 151.8, 135.1, 131.9, 122.9, 112.3, 41.2, 28.2, 22.6$ ppm.
UV/Vis (CH_2Cl_2):	$\lambda = 291, 319, 386, 409, 435, 464$ nm.
IR (ATR):	$\nu = 3291$ (w), 2953 (m), 2868 (w), 1619 (vs), 1509 (m), 1465 (m), 1420 (w), 1383 (w), 1364 (w), 1300 (m), 1212 (s), 1195 (s), 1172 (m), 1124 (s), 1095 (m), 1038 (vs), 874 (m), 859 (s), 794 (m), 778 (s), 729 (s), 698 (vs), 649 (m) cm^{-1} .
Elementaranalyse:	ber. + 0.3 CH_2Cl_2 + 0.2 C_7H_{16} : C 60.68, H 6.19, N 14.93; gef.: C 60.64, H 6.14, N 15.13.

8.2.4.5 N^1,N^3 -Bis(5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (4Me5iPrBTI, 24)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68] Das Produkt ist literaturbekannt.^[147]

1,2-Dicyanobenzol (0.41 g, 3.2 mmol, 1.0 Äq.), **124a** (1.0 g, 6.4 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (36 mg, 0.32 mmol, 0.1 Äq.) werden in 25 mL *n*-Butanol suspendiert und 23 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Dichlormethan).

Ausbeute: 81 mg (0.19 mmol, 6%) gelber Feststoff.

DC: $R_f = 0.70$ (Silica, Ethylacetat).

MS (ESI): $m/z = 424.15$ $[M+H]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 12.86$ (s, br, 1H, NH), 8.02-7.98 (m, 2H, H^{ii}), 7.63-7.58 (m, 2H, H^{ii}), 3.22 (hept., $J = 6.8$ Hz, 2H, CH- CH_3), 2.47 (s, 6H, C^{ar} - CH_3), 1.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, CH- CH_3) ppm.

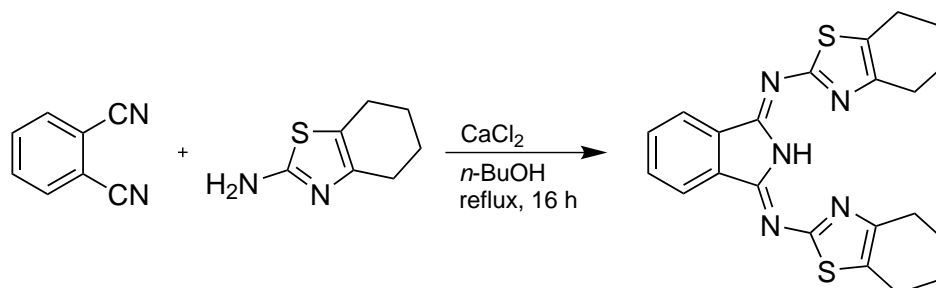
$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 166.8, 151.4, 144.6, 139.6, 135.2, 131.8, 122.9, 27.7, 25.0, 15.7$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 295, 312, 326, 396, 422, 450, 482$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3251$ (w, br), 2956 (m), 2924 (w, br), 2864 (w), 1661 (w), 1621 (vs), 1537 (m), 1465 (m), 1428 (m), 1379 (m), 1360 (m), 1323 (m), 1302 (m), 1289 (m), 1259 (m), 1204 (s), 1194 (s), 1165 (m), 1142 (m), 1093 (m), 1068 (m), 1041 (s), 943 (w), 921 (w), 877 (w), 850 (w), 811 (w); 794 (w); 773 (s); 742 (s); 702 (vs); 653 (w); 606 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 62.38, H 5.95, N 16.53; gef.: C 62.49, H 6.04, N 16.23.

8.2.4.6 N^1,N^3 -Bis(4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (CyBTI, 25)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2,4,5-Tetracyanobenzol (300 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminopyridin (333 mg, 3.5 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (19 mg, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) werden in 20 mL *n*-Butanol suspendiert und 73 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene grüne Feststoff wird abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen.

Es wird für 16 Stunden auf 120 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 79 mg (1.9 mmol, 46%) ockerfarbene Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) δ = 8.11-8.06 (m, 2H, H^{ii}), 7.65-7.61 (m, 2H, H^{ii}), 2.91-2.78 (m, 8H, H^{cy}), 2.00-1.85 (m, 8H, H^{cy}) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ = 295, 312, 327, 399, 425, 454, 486 nm.

IR (ATR): ν = 3219 (w, br), 2926 (m), 2851 (w), 1603 (vs), 1537 (m), 1472 (m), 1445 (w), 1425 (w), 1313 (w), 1294 (w), 1211 (m), 1196 (m), 1159 (m), 1144 (m), 1094 (m), 1041 (s), 951 (w), 912 (m), 878 (w), 851 (w), 775 (m), 700 (s) cm^{-1} .

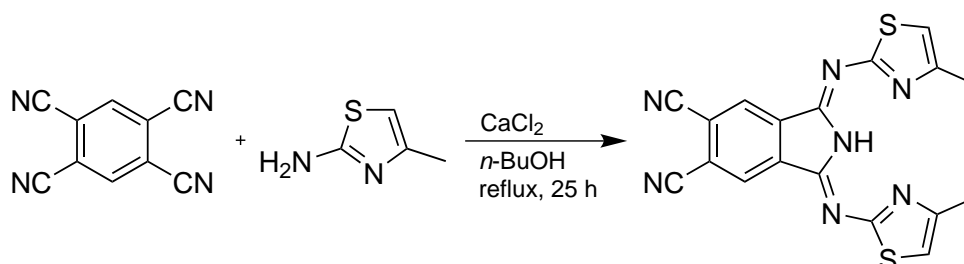
Elementaranalyse: ber. + 0.7 CH_2Cl_2 : C 56.92, H 4.71, N 14.62; gef.: C 56.78, H 4.78, N 14.67.

Röntgenstrukturanalyse: Messung und Verfeinerung wurden von Dr. C. Kleeberg durchgeführt.

Kristallisation: Langsames Verdampfen einer Lösung in CH_2Cl_2 /*n*-Hexan bei Raumtemperatur.

Kristalldaten: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{S}_2$, 419.56 g/mol, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a=13.1333(6)$ Å, $b=10.1794(3)$ Å, $c=29.235(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V=3908.6(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1.426$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=0.292$ mm⁻¹, $R_1=0.0445$, $wR_2=0.1040$. (bb3ck)

8.2.4.7 1,3-Bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolin-5,6-dicarbonitril (4MeBTI(CN), 26)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2,4,5-Tetracyanobenzol (200 mg, 1.1 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-methylthiazol (256 mg, 2.2 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (12 mg, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) werden in einem mit Stickstoff gespülten Schlenkkolben in 5 mL *n*-Butanol suspendiert und 25 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird vom dunkelbraunen Reaktionsgemisch das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus heißem Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: nicht bestimmt, hellbrauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 389.94$ $[M+H]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.44$ (s, 2H, Hⁱⁱ), 6.96 (s, 2H, Hth), 2.58 (s, 6H, H_{Me}) ppm.

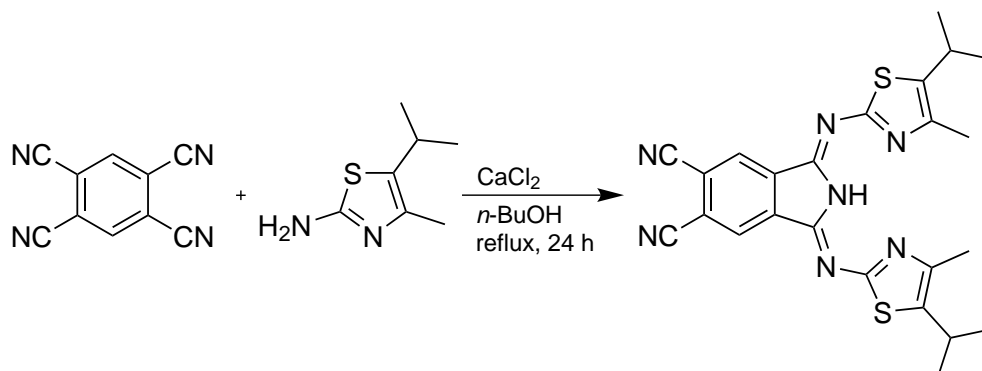
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 260, 295, 306, 364, 409, 440, 470, 503$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3238$ (w, br), 3104 (w), 2233 (w), 2160 (w), 1608 (vs), 1506 (m), 1468 (w), 1431 (m), 1417 (w), 1233 (w), 1207 (vs), 1188 (s), 1129 (s), 1118 (s), 984 (m), 961 (m), 907 (m), 861 (s), 829 (s), 754 (m), 735 (m), 705 (s), 623 (w) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb81bbn

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{18.90}H_{12.80}Cl_{1.80}N_7S_2$
Molekulargewicht:	465.91 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $4.59^\circ < \theta < 76.95^\circ$, 25515 Reflexe gemessen, 4063 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0562$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.30 x 0.06 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, Pc , $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 9.8701(5)$ Å, $b = 14.7727(8)$ Å, $c = 7.3266(4)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.561(5)^\circ$ $V = 1042.7(1)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 76.95^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4063 / 2 / 279
Gütefaktor basierend auf F^2	1.045
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0481$, $wR_2 = 0.1260$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0489$, $wR_2 = 0.1267$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.06(2)
Restelektronendichte	0.874 / -0.478 eÅ ⁻³

8.2.4.8 1,3-Bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolin-5,6-dicarbonitril (4Me5iPrBTI(CN), 27)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2,4,5-Tetracyanobenzol (295 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.), **124a** (518 mg, 3.3 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (18 mg, 0.17 mmol, 0.1 Äq.) werden in 12 mL *n*-Butanol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird über eine Glasfritte filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 690 mg (1.5 mmol, 88%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 474.20$ $[M+H]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 12.77$ (s, 1H, NH), 8.21 (s, 2H, H^H), 3.26 (m, 2H, CH), 2.50 (s, 6H, CH₃), 1.36 (d, 12H, CH-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 165.3, 146.8, 145.9, 142.4, 138.4, 127.8, 117.5, 115.1, 27.9, 25.0, 15.8$ ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 236, 266, 306, 425, 460, 494, 532$ nm.

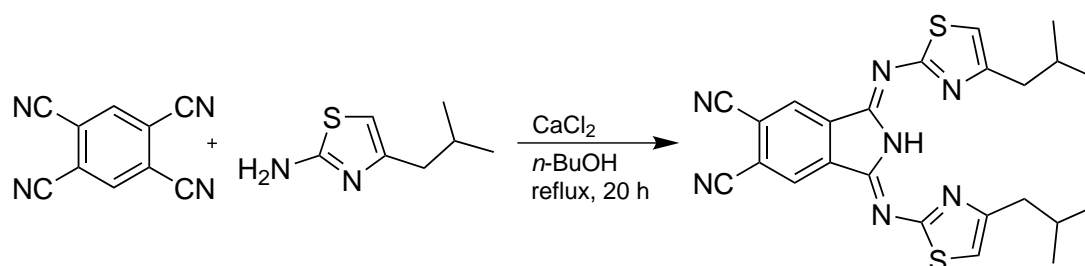
IR (ATR): $\nu = 3218$ (w, br), 2958 (m), 2923 (w), 2866 (w), 2233 (w), 1613 (vs), 1522 (m), 1433 (m), 1415 (m), 1234 (w), 1200 (vs), 1181 (s), 1164 (s), 1144 (m), 1122 (m), 1067 (m), 965 (m), 903 (m), 833 (m), 765 (m), 703 (s), 651 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 60.86, H 4.89, N 20.70; gef.: C 60.60, H 4.97, N 20.63.

Röntgenstrukturanalyse: bb6bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{24}H_{23}N_7S_2$
Molekulargewicht:	473.61 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.46^\circ < \theta < 30.00^\circ$, 143366 Reflexe gemessen, 6817 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0432$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.42 x 0.42 x 0.40 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 11.3920(3)$ Å, $b = 8.8780(2)$ Å, $c = 23.1920(5)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.278(2)^\circ$ $V = 2343.7(1)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 30.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6817 / 0 / 302
Gütefaktor basierend auf F^2	1.036
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0862$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0425$, $wR_2 = 0.0906$
Restelektronendichte	0.416 / -0.335 eÅ ⁻³

8.2.4.9 1,3-Bis((4-isobutylthiazol-2-yl)imino)isoindolin-5,6-dicarbonitril (4iBuBTI(CN), 28)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2,4,5-Tetracyanobenzol (116 mg, 0.6 mmol, 1.0 Äq.), **124b** (205 mg, 1.3 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (2 mg, 0.02 mmol, 0.1 Äq.) werden in 2 mL *n*-Butanol suspendiert und 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan und *n*-Hexan bei -20°C umkristallisiert.

Ausbeute: 150 mg (0.3 mmol, 49%) rote Nadeln.

MS (ESI): $m/z = 474.27$ $[\text{M}+\text{H}]^{+}$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.45$ (s, 2H, H^{ii}), 6.91 (s, 2H, H^{th}), 2.81 (d, 4H, CH_2), 2.14 (m, 2H, CH), 0.99 (d, 12H, CH_3) ppm.

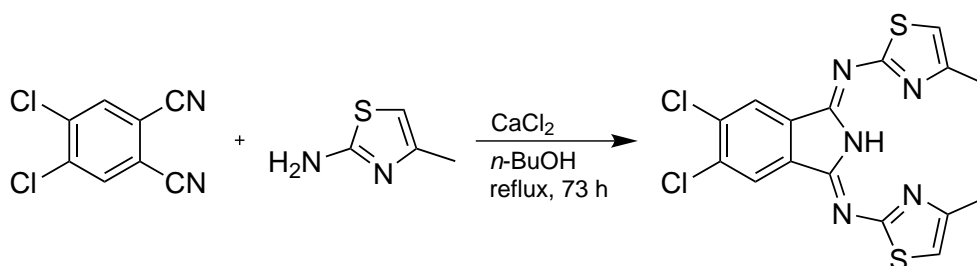
UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 252, 317, 412, 470$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3240$ (w, br), 3114 (w), 2963 (m), 2875 (w), 2234 (w), 1732 (w), 1611 (vs), 1538 (m), 1498 (s), 1469 (m), 1433 (m), 1418 (m), 1206 (vs), 1185 (s), 1125 (s), 996 (m), 961 (m), 902 (m), 868 (m), 843 (s), 824 (m), 756 (m), 737 (s), 704 (vs), 651 (m) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse: bb4bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Hexan
Summenformel:	C ₂₄ H ₂₃ N ₇ S ₂
Molekulargewicht:	473.61 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.31° < θ < 29.98°, 64109 Reflexe gemessen, 3492 unabhängige [R _{int} = 0.1112]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.25 x 0.08 x 0.08 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pcca</i> , <i>Z</i> = 4
Zellkonstanten:	a = 17.608(8) Å, b = 17.608(8) Å, c = 7.444(5) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ V = 2308(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 29.98^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3492 / 0 / 155
Gütefaktor basierend auf F ²	1.004
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0472, wR ₂ = 0.0985
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0669, wR ₂ = 0.1049
Restelektronendichte	0.471 / -0.304 eÅ ⁻³

8.2.4.10 5,6-Dichlor- N^1,N^3 -bis(4-methylthiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin (4MeBTI(Cl), 29)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2-Dichlor-4,5-dicyanobenzol (0.5 g, 2.5 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-methylthiazol (0.87 g Rohprodukt, ca. 7.6 mmol, ca. 3.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (28 mg, 0.25 mmol, 0.1 Äq.) werden in 30 mL n -Butanol suspendiert und 73 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Dichlormethan).

Ausbeute: nicht bestimmt, hellbrauner Feststoff.

DC: $R_f = 0.65$ (Ethylacetat), 0.29 (Dichlormethan) (Silica).

MS (ESI): $m/z = 430.03$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

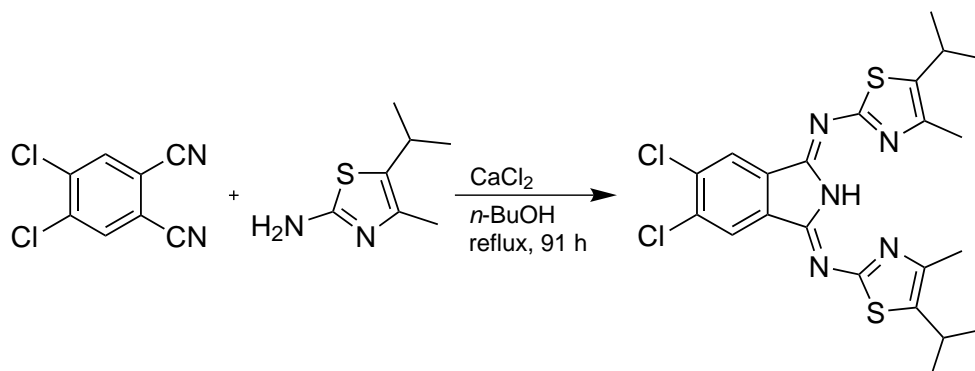
$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.11$ (s, 2H, H^{ii}), 6.82 (s, 2H, H^{th}), 2.57 (s, 6H, CH_3) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 249, 298, 321, 334, 389, 414, 439, 471$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3228$ (w), 3086 (w), 2917 (w), 1610 (vs), 1511 (m), 1400 (s), 1262 (m), 1301 (w), 1201 (vs), 1189 (vs), 1164 (m), 1127 (s), 1087 (m), 1051 (s), 908 (m), 895 (m), 862 (s), 825 (s), 750 (m), 735 (m), 704 (vs), 660 (m), 620 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. + 0.35 H_2O : C 46.35, H 2.84, N 16.89; gef.: C 46.47, H 2.81, N 16.77.

8.2.4.11 5,6-Dichlor-*N*¹,*N*³-bis(5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)isoindolin-1,3-diimin
(4Me5iPrBTI(Cl), 30)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

1,2-Dichloro-4,5-dicyanobenzol (420 mg, 2.1 mmol, 1.0 Äq.), **124a** (700 mg, 4.5 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (24 mg, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) werden in 24 mL *n*-Butanol suspendiert und 91 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 685 mg (1.4 mmol, 66%) oranger Feststoff.

DC: $R_f = 0.65$ (Silica, Ethylacetat).

MS (ESI): $m/z = 492.13$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

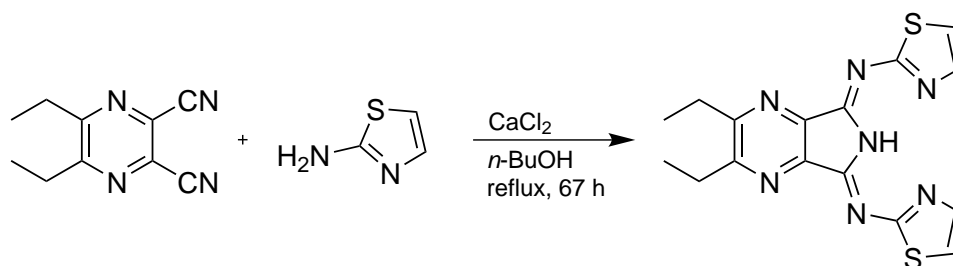
¹H-NMR: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.05$ (s, 2H, H^{H}), 3.23 (hept., $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.48 (s, 6H, $\text{C}^{\text{ar}}-\text{CH}_3$), 1.32 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}-\text{CH}_3$) ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 299, 347, 401, 429, 458, 492$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3242$ (w, br), 2959 (m), 2922 (w), 2864 (w), 1621 (vs), 1531 (m), 1456 (m), 1426 (m), 1400 (m), 1384 (m), 1353 (m), 1324 (m), 1258 (w), 1204 (s), 1189 (vs), 1160 (s), 1143 (m), 1106 (m), 1086 (w), 1068 (m), 1053 (m), 941 (m), 907 (m), 891 (s), 825 (s), 748 (s), 711 (vs), 698 (m), 654 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber.: C 53.65, H 4.71, N 14.22; gef.: C 53.54, H 4.76, N 14.20.

8.2.5 BTP-Liganden

8.2.5.1 2,3-Diethyl-*N*¹,*N*³-bis(thiazol-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (BTP(Et), 31)

Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **127** (0.5 g, 2.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Aminothiazol (565 mg, 5.6 mmol, 2.1 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (30 mg, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) werden in 30 mL *n*-Butanol suspendiert und 67 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird über einen Büchnertrichter filtriert, der Filterkuchen mit wenig Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 107 mg (0.29 mmol, 11%) dunkelroter Feststoff.

DC: $R_f = 0.55$ (Ethylacetat), 0.17 (Dichlormethan) (Silica).

MS (ESI): $m/z = 392.14$ $[M+Na]^+$, 761.07 $[2M+Na]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 13.82$ (s, br, 1H, NH), 7.85 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H, Hth), 7.29 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H, Hth), 3.13 (q, $J = 7.6$ Hz, 4H, CH₂-CH₂), 1.43 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, CH₂-CH₃) ppm.

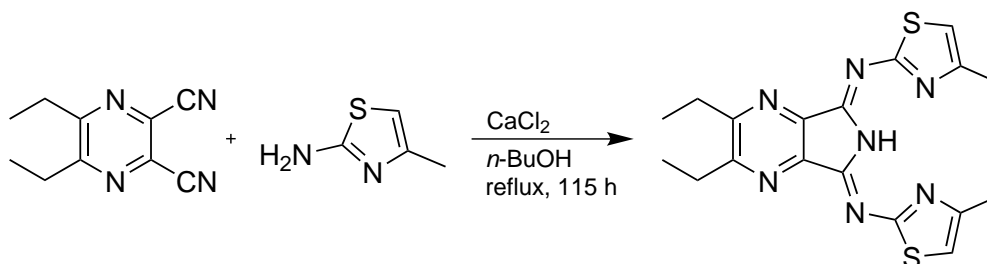
¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 171.3, 161.7, 148.7, 146.1, 141.4, 119.2, 28.7, 13.7$ ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 258, 336, 403, 427, 456$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3076$ (w), 2972 (w), 2934 (w), 2161 (vw), 1613 (vs), 1525 (m), 1474 (m), 1408 (m), 1377 (m), 1321 (m), 1291 (m), 1251 (m), 1192 (vs), 1140 (vs), 1064 (m), 1010 (m), 946 (w), 874 (m), 844 (m), 709 (s), 673 (m), 631 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 1.35 H₂O: C 48.80, H 4.53, N 24.90; gef.: C 48.67, H 4.38, N 25.01.

8.2.5.2 2,3-Diethyl-*N*⁵,*N*⁷-bis(4-methylthiazol-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (4MeBTP(Et), 32)

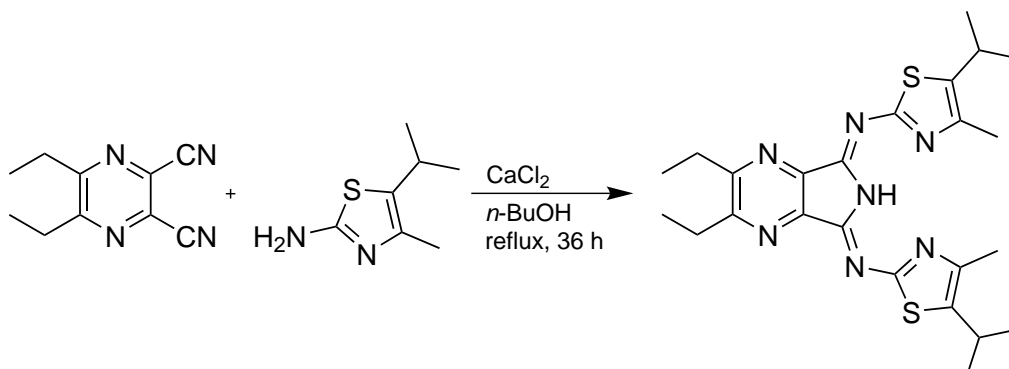


Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **127** (0.5 g, 2.7 mmol, 1.0 Äq.), 2-Amino-4-methylthiazol (Rohprodukt, 0.92 g, ca. 8.1 mmol, ca. 3.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (30 mg, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) werden in 30 mL *n*-Butanol suspendiert und 115 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Dichlormethan) und anschließend aus Dichlormethan und *n*-Heptan umkristallisiert.

- Ausbeute:** 112 mg (0.28 mmol, 10%) rote Nadeln.
- DC:** $R_f = 0.55$ (Ethylacetat), 0.17 (Dichlormethan) (Silica).
- MS (ESI):** $m/z = 398.21$ $[M+H]^+$.
- ¹H-NMR:** (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 6.87$ (s, 2H, Hth), 3.12 (q, 4H, CH₂-CH₃), 1.43 (t, 6H, CH₂-CH₃) ppm.
- ¹³C-NMR:** (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 170.0, 161.6, 151.5, 147.8, 145.9, 114.2, 28.7, 18.4, 13.6$ ppm.
- UV/Vis (CH₂Cl₂):** $\lambda = 261, 350, 416, 443, 474$ nm.
- IR (ATR):** $\nu = 3209$ (w), 3096 (w), 2976 (w), 1617 (vs), 1513 (m), 1470 (m), 1451 (m), 1426 (m), 1375 (m), 1289 (m), 1245 (m), 1197 (vs), 1130 (s), 1042 (w), 1017 (s), 948 (w), 864 (s), 836 (m), 763 (m), 728 (m), 707 (s), 624 (m) cm⁻¹.
- Elementaranalyse:** ber. + 0.25 H₂O: C 53.78, H 4.89, N 24.39; gef.: C 54.09, H 4.96, N 24.43.

8.2.5.3 2,3-Diethyl-*N*⁵,*N*⁷-bis(5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)-5H-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin-5,7(6H)-diimin (4Me5iPrBTP(Et), 33)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **127** (381 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.), Aminothiazol **124a** (800 mg, 5.0 mmol, 2.5 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (23 mg, 0.2 mmol, 0.1 Äq.) werden in 25 mL *n*-Butanol suspendiert und 24 Stunden (DC-Kontrolle) unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt mehrfach aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 626 mg (1.4 mmol, 68%) gelboranger Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 482.24$ $[M+H]^+$, 985.12 $[2M+Na]^+$.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 3.23$ (hept., 2H, $J = 6.8$ Hz, CH-CH₃), 3.10 (q, 4H, $J = 7.5$ Hz, CH₂-CH₃), 2.50 (s, 6H, C^{ar}-CH₃), 1.41 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz, CH₂-CH₃), 1.32 (d, 12H, $J = 6.8$ Hz, CH-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: (50 MHz, CDCl₃) $\delta = 166.4, 161.2, 147.1, 145.9, 144.9, 141.3, 28.7, 27.8, 25.0, 15.7, 13.7$ ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 269, 368, 432, 461, 495$ nm.

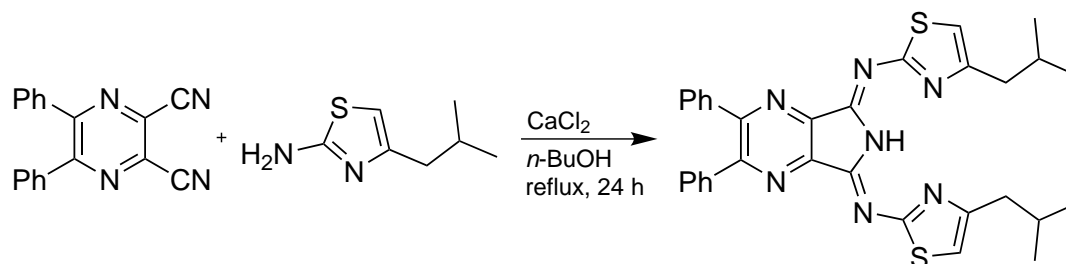
IR (ATR): $\nu = 3209$ (w), 2958 (w), 2932 (w), 2161 (w), 2023 (w), 1619 (vs), 1521 (m), 1454 (m), 1417 (m), 1381 (m), 1362 (m), 1322 (m), 1292 (s), 1237 (m), 1196 (vs), 1161 (s), 1142 (s), 1064 (m), 1041 (m), 1011 (m), 997 (m), 946 (m), 836 (s), 769 (s), 730 (m), 708 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.125 CH₂Cl₂: C 58.86, H 6.40, N 19.92; gef.: C 58.73, H 6.33, N 19.85.

Röntgenstrukturanalyse: bb11bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₂₄ H ₃₁ N ₇ S ₂
Molekulargewicht:	481.68 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.59° < θ < 69.99°, 29309 Reflexe gemessen, 4554 unabhängige [R _{int} = 0.1019]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.16 x 0.10 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.6890(6)$ Å, $b = 12.722(1)$ Å, $c = 13.576(1)$ Å $\alpha = 65.241(8)^\circ$, $\beta = 86.939(6)^\circ$, $\gamma = 82.877(7)^\circ$ $V = 1196.6(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 69.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4554 / 0 / 310
Gütefaktor basierend auf F ²	1.041
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0378, $wR_2 = 0.1036$
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0407, $wR_2 = 0.1070$
Restelektronendichte	0.457 / -0.308 eÅ ⁻³

8.2.5.4 N^5,N^7 -Bis(4-isobutylthiazol-2-yl)-2,3-diphenyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5,7(6H)-diimin (4iBuBTP(Ph), 34)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **131** (361 mg, 1.3 mmol, 1.0 Äq.), Aminothiazol **124b** (400 mg, 2.6 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (14 mg, 0.13 mmol, 0.1 Äq.) werden in 12 mL *n*-Butanol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert, der Filterkuchen mit wenig Methanol gewaschen und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 224 mg (0.38 mmol, 30%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 578.31$ $[M+H]^+$, 1177.32 $[2M+Na]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 13.10$ (s, br, 1H, NH), 7.57-7.53 (m, 4H, H^{Ph}), 7.35-7.31 (m, 6H, H^{Ph}), 6.89 (s, 2H, H^{th}), 2.84 (d, $J = 6.94$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 2.16 (hept., $J = 6.73$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$), 1.00 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H, CH-CH_3) ppm.

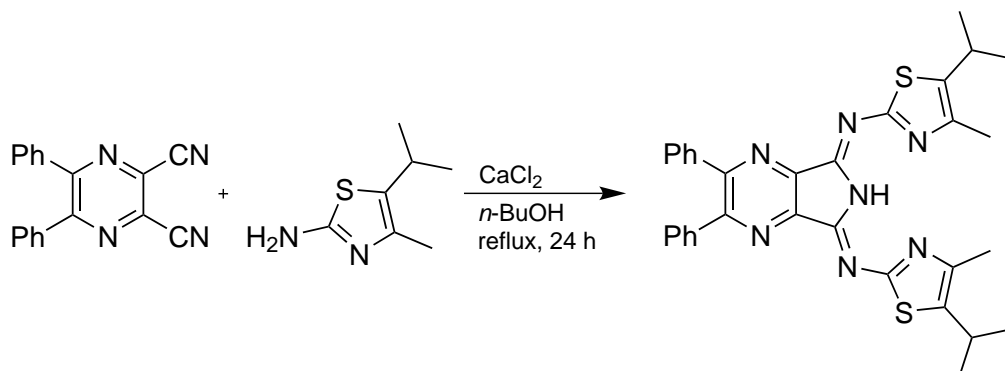
$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 169.6$, 157.0, 155.8, 147.0, 146.3, 138.1, 130.4, 129.5, 128.4, 114.3, 41.3, 28.3, 22.7 ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 259$, 375, 425, 451, 484 nm.

IR (ATR): $\nu = 3253$ (w, br), 3091 (w), 3059 (w), 2958 (m), 2925 (w), 2869 (w), 1622 (vs), 1557 (w), 1504 (m), 1486 (m), 1455 (m), 1427 (w), 1388 (m), 1356 (s), 1285 (w), 1245 (m), 1193 (vs), 1172 (vs), 1077 (m), 1047 (w), 1026 (s), 1003 (m), 991 (w), 921 (m), 868 (m), 840 (m), 772 (s), 750 (m), 738 (m), 727 (m), 695 (vs), 634 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. + 0.5 H_2O : C 65.60, H 5.50, N 16.71; gef.: C 65.82, H 5.47, N 16.42.

8.2.5.5 N^5,N^7 -Bis(5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)-2,3-diphenyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5,7(6H)-diimin (4Me5iPrBTP(Ph), 35)



Die Vorschrift folgt der Synthese analoger Verbindungen.^[68]

Dicyanopyrazin **131** (90 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äq.), Aminothiazol **124a** (100 mg, 0.64 mmol, 2.0 Äq.) und wasserfreies Calciumchlorid (4 mg, 0.03 mmol, 0.1 Äq.) werden in 3 mL *n*-Butanol suspendiert und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 148 mg (0.26 mmol, 80%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 578.22$ $[M+H]^+$, 1177.19 $[2M+Na]^+$.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.56\text{--}7.53$ (m, 4H, H^{Ph}), $7.35\text{--}7.31$ (m, 6H, H^{Ph}), 3.24 (hept., $J = 6.8$ Hz, 2H, CH-CH_3), 2.52 (s, 6H, $\text{C}^{\text{ar}}\text{-CH}_3$), 1.32 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, CH-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CDCl_3) $\delta = 166.2, 156.6, 146.6, 146.3, 145.0, 145.0, 141.6, 138.2, 130.4, 129.4, 128.4, 77.3, 27.8, 25.0, 15.7$ ppm.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 268, 387, 440, 470, 505$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3233$ (w, br), 2957 (m), 1624 (s), 1525 (m), 1455 (m), 1419 (m), 1385 (w), 1352 (s), 1251 (m), 1196 (vs), 1167 (s), 1069 (m), 1051 (m), 1022 (m), 943 (w), 922 (w), 835 (m), 772 (s), 736 (m), 701 (vs), 652 (w), 636 (w) cm^{-1} .

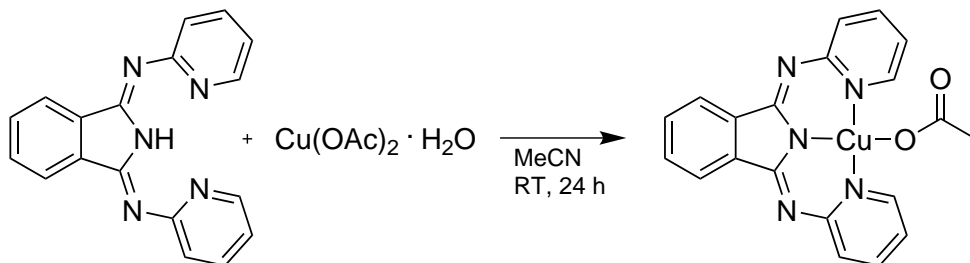
Elementaranalyse: ber. + 0.5 CH_2Cl_2 : C 62.94, H 5.20, N 15.81; gef.: C 62.68, H 5.25, N 16.15.

Röntgenstrukturanalyse: bb8bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{32}H_{31}N_7S_2$
Molekulargewicht:	577.76 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.21^\circ < \theta < 29.50^\circ$, 75874 Reflexe gemessen, 8321 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0662$]
Temperatur:	102(2) K
Kristallgröße:	0.50 x 0.20 x 0.10 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 14.6998(5)$ Å, $b = 11.0273(4)$ Å, $c = 18.7873(7)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101.179(4)^\circ$ $V = 2987.6(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 29.50^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	8321 / 0 / 376
Gütefaktor basierend auf F^2	1.039
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0477$, $wR_2 = 0.1077$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0774$, $wR_2 = 0.1255$
Restelektronendichte	0.476 / -0.314 eÅ ⁻³

8.2.6 Kupferkomplexe

8.2.6.1 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)acetat ([Cu(BPI)(OAc)], 36)



Die Verbindung ist literaturbekannt.^[154]

Ligand **1** (500 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in 50 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (333 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über einen Rundfilter filtriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und der Filterkuchen mehrfach aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 318 mg (0.76 mmol, 45%) dunkelgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 361.04$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 242, 310, 319, 334, 351, 417, 441$ nm.

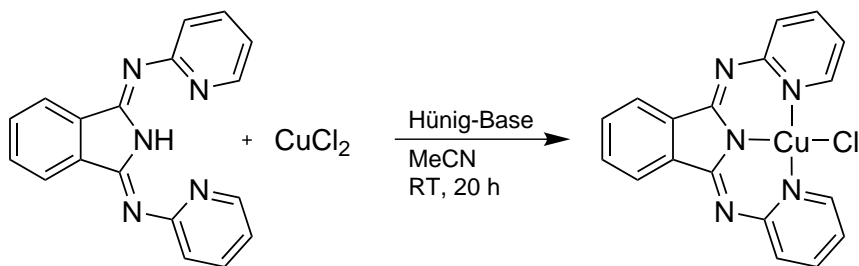
IR (ATR): $\nu = 3074$ (w), 1637 (w), 1575 (vs), 1549 (m), 1529 (vs), 1459 (vs), 1432 (s), 1379 (vs), 1335 (m), 1319 (m), 1281 (s), 1242 (w), 1211 (s), 1187 (m), 1158 (m), 1114 (m), 1100 (vs), 1011 (m), 790 (s), 778 (vs), 718 (m), 703 (m), 692 (m), 675 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 57.07, H 3.59, N 16.64; gef.: C 56.87, H 3.66, N 16.65.

Röntgenstrukturanalyse: bb19bb

Kristallisation:	Verdampfen einer Methanol-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{21}H_{19}CuN_5O_3$
Molekulargewicht:	452.95 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.81^\circ < \theta < 69.99^\circ$, 30707 Reflexe gemessen, 3683 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0365$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.20 x 0.10 x 0.03 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 12.0044(4)$ Å, $b = 20.7493(6)$ Å, $c = 8.0739(3)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 104.776(4)^\circ$ $V = 1944.6(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 69.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3683 / 0 / 277
Gütefaktor basierend auf F^2	1.129
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0297$, $wR_2 = 0.0800$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0300$, $wR_2 = 0.0802$
Restelektronendichte	0.344 / -0.402 eÅ ⁻³

8.2.6.2 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)chlorid ([Cu(BPI)Cl], 37)



Die Verbindung ist literaturbekannt.^[153]

Ligand **1** (500 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) und Kupfer(II)chlorid (224 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) werden in 50 mL Acetonitril suspendiert. Unter starkem Rühren wird Hünig-Base (0.35 mL, 2.0 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.45 g (1.1 mmol, 68%) hellgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 361.15$ [M-Cl]⁺.

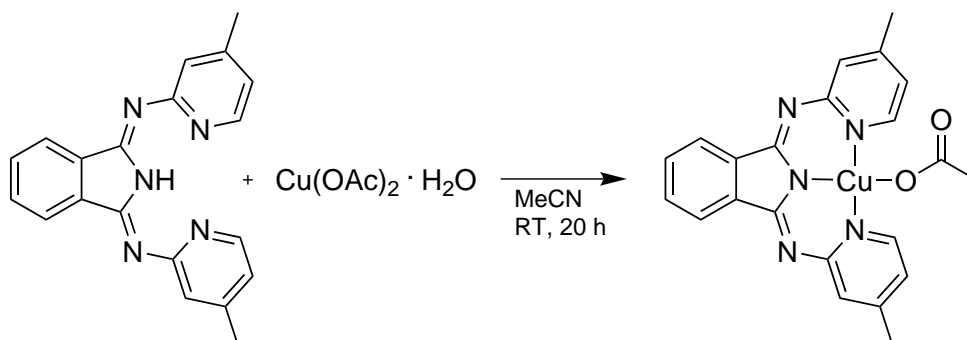
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 236, 271, 306, 319, 332, 350, 393, 440$ nm.

Elementaranalyse: ber. + 0.25 DCM: C 52.37, H 3.01, N 16.73; gef.: C 52.28, H 3.35, N 16.41.

Röntgenstrukturanalyse: bb39bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₂ ClCuN ₅
Molekulargewicht:	397.32 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.34° < θ < 27.00°, 25931 Reflexe gemessen, 3389 unabhängige [R _{int} = 0.0480]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.21 x 0.09 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 12.3068(6) Å, b = 7.2656(3) Å, c = 18.7777(8) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111.872(5)^\circ$ V = 1558.2(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3389 / 0 / 226
Gütefaktor basierend auf F ²	1.067
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0311, wR ₂ = 0.0677
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.0712
Restelektronendichte	0.398 / -0.316 eÅ ⁻³

8.2.6.3 (1,3-Bis(4-methylpyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)acetat ([Cu(4MeBPI)(OAc)], 38)



Die Verbindung ist literaturbekannt.^[81]

Ligand **2** (200 mg, 0.6 mmol, 1.0 Äq.) und Kupfer(II)acetat (122 mg, 0.6 mmol, 1.0 Äq.) werden in 20 mL Acetonitril suspendiert und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

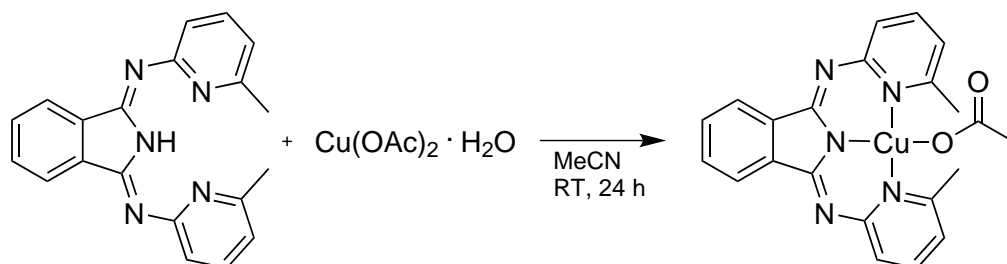
Ausbeute: 204 mg (0.45 mmol, 74%) hellgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 389.67$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 239, 241, 247, 307, 319, 334, 350, 416, 441$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2359$ (w, br), 1640 (w), 1608 (m), 1572 (s), 1448 (s), 1376 (s), 1317 (m), 1287 (m), 1236 (m), 1208 (w), 1182 (w), 1125 (s), 1097 (s), 944 (m), 892 (m), 816 (s), 759 (m), 698 (s) cm⁻¹.

8.2.6.4 (1,3-Bis((6-methylpyridin-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)acetat
([Cu(6MeBPI)(OAc)], 39)



Ligand **3** (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (30 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 36 mg (0.08 mmol, 53%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 389.25$ [M-OAc]⁺, 470.81 [M+Na]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 276, 287, 318, 325, 341, 356, 434, 461$ nm.

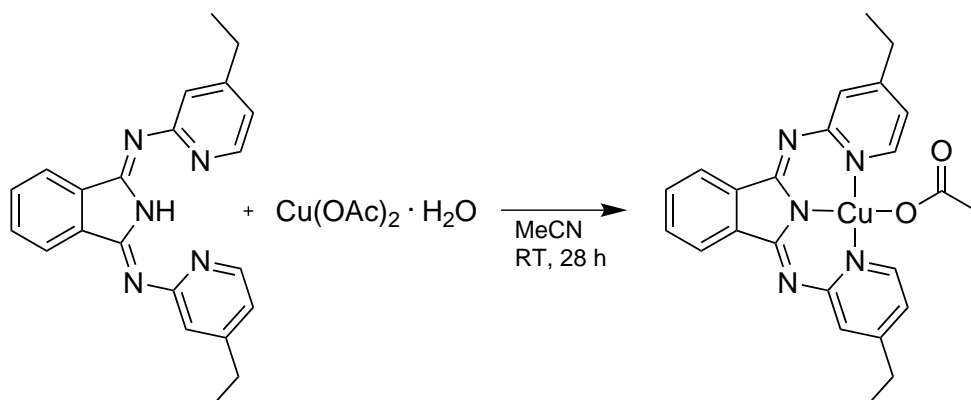
IR (ATR): $\nu = 2974$ (w), 2924 (w), 1643 (m), 1583 (vs), 1555 (m), 1529 (vs), 1443 (vs), 1394 (vs), 1375 (s), 1331 (s), 1288 (s), 1242 (m), 1188 (s), 1161 (s), 1107 (vs), 1051 (m), 1026 (m), 997 (m), 951 (m), 903 (m), 810 (m), 793 (s), 770 (m), 702 (s), 685 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.2 H₂O: C 58.27, H 4.33, N 15.44; gef.: C 58.22, H 4.34, N 15.38.

Röntgenstrukturanalyse: bb30bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₂₂ H ₁₉ CuN ₅ O ₂
Molekulargewicht:	448.96 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.30° < θ < 28.00°, 26314 Reflexe gemessen, 4628 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0417$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.18 x 0.13 x 0.13 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.1590(6)$ Å, $b = 9.4229(7)$ Å, $c = 13.8142(9)$ Å $\alpha = 108.430(6)^\circ$, $\beta = 106.491(6)^\circ$, $\gamma = 92.320(6)^\circ$ $V = 956.2(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 28.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4628 / 0 / 274
Gütefaktor basierend auf F^2	1.072
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0306$, $wR_2 = 0.0791$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0357$, $wR_2 = 0.0826$
Restelektronendichte	0.671 / -0.381 eÅ ⁻³

8.2.6.5 (1,3-Bis((4-ethylpyridin-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)acetat
 $[\text{Cu}(\text{4EtBPI})(\text{OAc})]$, 40)



Ligand 4 (50 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (28 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 27 mg (0.06 mmol, 40%) grüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 417.38 [\text{M}-\text{OAc}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 307, 319, 334, 350, 417, 442 \text{ nm}$.

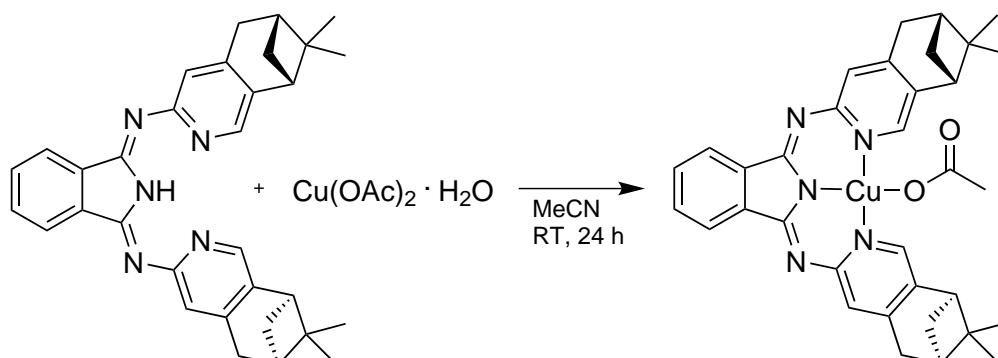
IR (ATR): $\nu = 2968 \text{ (w)}, 1617 \text{ (m)}, 1565 \text{ (vs)}, 1535 \text{ (m)}, 1514 \text{ (vs)}, 1475 \text{ (vs)}, 1459 \text{ (vs)}, 1410 \text{ (s)}, 1364 \text{ (vs)}, 1302 \text{ (s)}, 1287 \text{ (vs)}, 1216 \text{ (w)}, 1189 \text{ (vs)}, 1100 \text{ (vs)}, 1014 \text{ (m)}, 919 \text{ (s)}, 881 \text{ (s)}, 827 \text{ (s)}, 778 \text{ (s)}, 750 \text{ (m)}, 706 \text{ (vs)}, 674 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: ber.: C 60.43, H 4.86, N 14.68; gef.: C 60.24, H 4.88, N 14.77.

Röntgenstrukturanalyse: bb57bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Hexan
Summenformel:	C ₂₄ H ₂₃ CuN ₅ O ₂
Molekulargewicht:	477.01 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.36° < θ < 29.74°, 60206 Reflexe gemessen, 5909 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0263$]
Temperatur:	101(2) K
Kristallgröße:	0.26 x 0.25 x 0.17 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.2616(3)$ Å, $b = 11.5508(4)$ Å, $c = 11.6863(3)$ Å $\alpha = 79.190(3)^\circ$, $\beta = 83.860(2)^\circ$, $\gamma = 72.390(3)^\circ$ $V = 1042.58(6)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.4% bis $\theta = 29.74^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5909 / 0 / 292
Gütefaktor basierend auf F^2	1.057
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0246$, $wR_2 = 0.0635$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0276$, $wR_2 = 0.0655$
Restelektronendichte	0.459 / -0.317 eÅ ⁻³

8.2.6.6 (1,3-Bis((6*R*,8*R*)-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoisochinolin-3-ylimino)-isoindolinato)kupfer(II)acetat ([Cu(myrbPI)(OAc)], 41)



Ligand **5** (118 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (48 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 145 mg (0.24 mmol, 98%) dunkelgrüner Feststoff.

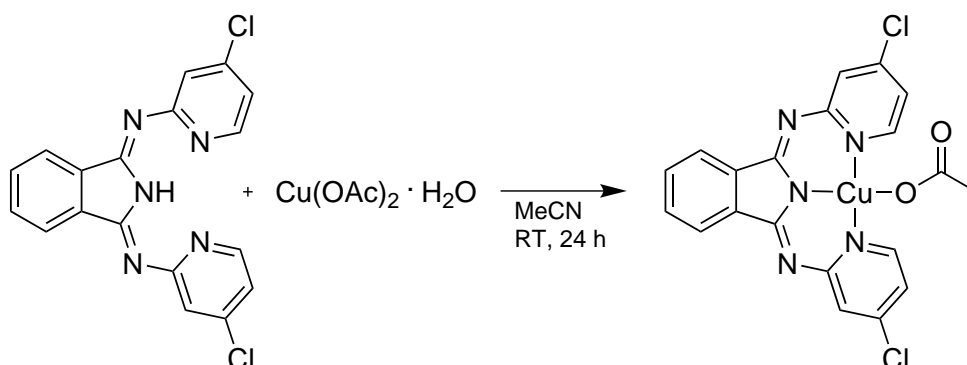
MS (ESI): $m/z = 549.19$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 326, 342, 360, 429, 455$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2923$ (w), 1616 (w), 1567 (vs), 1515 (m), 1474 (vs), 1422 (w), 1366 (s), 1318 (m), 1297 (s), 1262 (m), 1224 (w), 1188 (s), 1155 (w), 1092 (vs), 1072 (vs), 961 (w), 759 (w), 708 (m), 679 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 2 H₂O: C 63.29, H 6.09, N 10.85; gef.: C 63.49, H 5.91, N 10.56.

8.2.6.7 (1,3-Bis((4-chlorpyridin-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)acetat [Cu(BB14a)(OAc)], 43)



Ligand **7** (100 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.), freundlicherweise von *Dr. A. Scheja* zur Verfügung gestellt, wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (54 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 80 mg (0.16 mmol, 60%) hellgrüner Feststoff, der auffallend starke elektrostatische Aufladung zeigt.

MS (ESI): $m/z = 429.18$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 243, 281, 330, 343, 360, 430, 457$ nm.

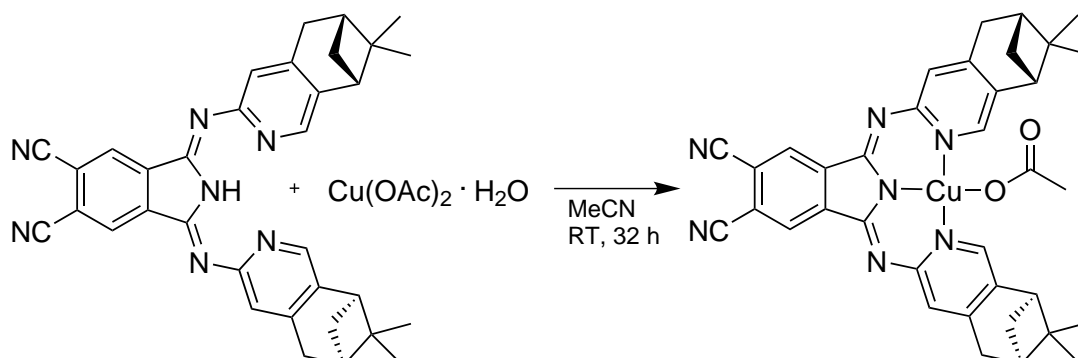
IR (ATR): $\nu = 2159$ (w, br), 1635 (w), 1599 (m), 1572 (s), 1557 (vs), 1522 (s), 1445 (vs), 1372 (m), 1319 (m), 1295 (m), 1272 (m), 1235 (m), 1184 (s), 1117 (m), 1085 (vs), 924 (w), 908 (w), 844 (s), 778 (w), 749 (w), 733 (w), 706 (s), 677 (m), 636 (m), 620 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + H₂O: C 47.30, H 2.98, N 13.79; gef.: C 47.44, H 3.10, N 13.79.

Röntgenstrukturanalyse: bb15bb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeOH-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{20}H_{15}Cl_2CuN_5O_3$
Molekulargewicht:	507.81 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.99^\circ < \theta < 76.01^\circ$, 77528 Reflexe gemessen, 4066 unabhängige [$R_{int} = 0.0306$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.26 x 0.23 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 7.1882(1)$ Å, $b = 13.0711(2)$ Å, $c = 20.8110(3)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 1955.35(5)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 76.01^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4066 / 0 / 289
Gütefaktor basierend auf F^2	1.056
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0176$, $wR_2 = 0.0483$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0176$, $wR_2 = 0.0483$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.005(8)
Restelektronendichte	0.222 / -0.397 eÅ ⁻³

8.2.6.8 (5,6-Dicyano-1,3-bis((6*R*,8*R*)-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoiso-chinolin-3-ylimino)isoindolino)kupfer(II)acetat ([Cu(myrbPI(CN))(OAc)], 45)



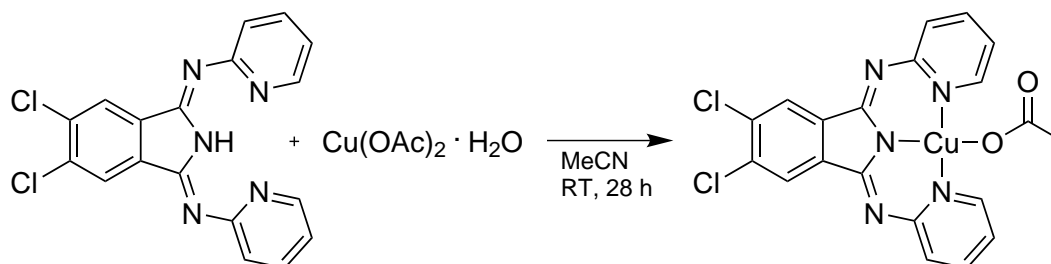
Ligand **9** (50 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wird in 4 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (19 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 32 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 43 mg (0.07 mmol, 70%) brauner Feststoff.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 330, 344, 362, 382, 460, 490$ nm.

Elementaranalyse: ber. + 2.2 H₂O: C 61.87, H 5.39, N 14.03; gef.: C 62.19, H 5.09, N 13.63.

8.2.6.9 (5,6-Dichlor-1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)acetat
([Cu(BPI(Cl))(OAc)], 46)



Ligand **10** (100 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (54 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 86 mg (0.18 mmol, 65%) dunkelgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 429.20$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 255, 314, 338, 355, 421, 447$ nm.

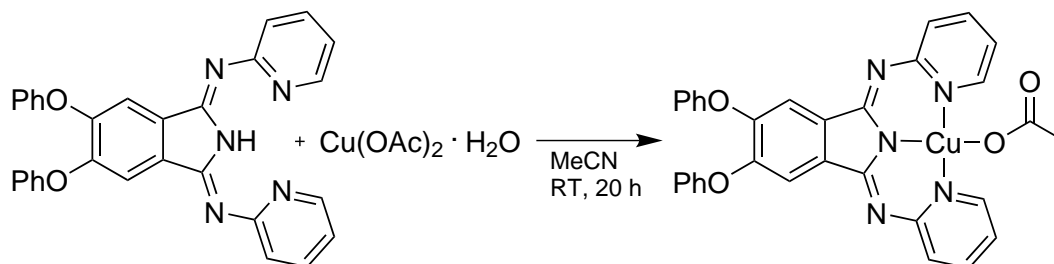
IR (ATR): $\nu = 1640$ (m), 1619 (m), 1574 (vs), 1531 (vs), 1461 (s), 1429 (m), 1380 (m), 1359 (m), 1326 (m), 1291 (w), 1279 (w), 1242 (w), 1177 (vs), 1156 (m), 1146 (m), 1092 (s), 1012 (w), 957 (w), 930 (w), 872 (w), 841 (w), 781 (vs), 767 (s), 741 (w), 724 (w), 678 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.5 H₂O: C 48.16, H 2.83, N 14.04; gef.: C 48.23, H 2.93, N 14.09.

Röntgenstrukturanalyse: bb16bb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeOH-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{21}H_{17}Cl_2CuN_5O_3$
Molekulargewicht:	521.84 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.52^\circ < \theta < 73.61^\circ$, 53967 Reflexe gemessen, 4202 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0341$]
Temperatur:	99.9(2) K
Kristallgröße:	0.43 x 0.06 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 6.1042(2)$ Å, $b = 15.0547(3)$ Å, $c = 22.8621(5)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.140(2)^\circ$ $V = 2095.47(9)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.3% bis $\theta = 73.61^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4202 / 0 / 295
Gütefaktor basierend auf F^2	1.046
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0238$, $wR_2 = 0.0674$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0243$, $wR_2 = 0.0678$
Restelektronendichte	0.332 / -0.390 eÅ ⁻³

8.2.6.10 (5,6-Diphenoxy-1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)acetat
 $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{OPh}))(\text{OAc})]$, 47)



Ligand **11** (200 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wird in 20 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (83 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 210 mg (0.3 mmol, 84%) grüner Feststoff.

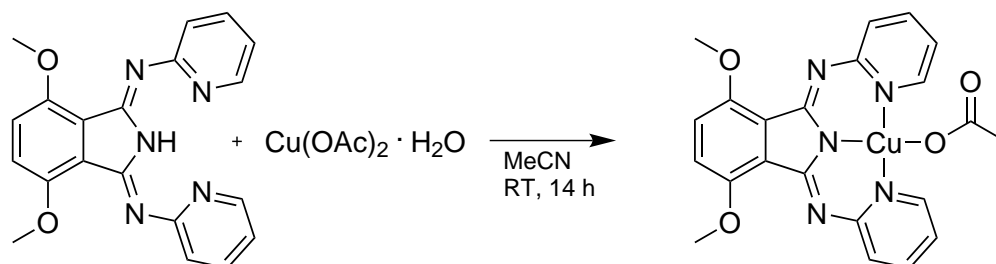
MS (ESI): $m/z = 545.22$ $[\text{M}-\text{OAc}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 257, 277, 312, 339, 354, 418, 443$ nm.

IR (ATR): $\nu = 1640$ (w), 1608 (m), 1575 (vs), 1534 (s), 1488 (m), 1467 (s), 1440 (s), 1388 (m), 1366 (s), 1335 (m), 1277 (m), 1259 (m), 1223 (s), 1204 (s), 1189 (m), 1166 (m), 1143 (m), 1052 (m), 1009 (m), 878 (w), 846 (w), 796 (s), 750 (m), 725 (m), 690 (m), 677 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. + 0.9 H_2O + 0.3 CH_2Cl_2 : C 59.98, H 3.96, N 10.83; gef.: C 59.64, H 3.66, N 11.16.

8.2.6.11 (4,7-Dimethoxy-1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(BPI(OMe))(OAc)], 48)



Ligand **12** (9 mg, 25 μmol , 1.0 Äq., freundlicherweise von *Dr. Kleeberg* zur Verfügung gestellt) wird in 3 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (5 mg, 25 μmol , 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur filtriert und durch Diffusion von *n*-Hexan in die Dichlormethanolösung kristallisiert.

Es konnte nicht genug Material für eine Elementaranalyse isoliert werden.

Ausbeute: einzelne Kristalle.

MS (ESI): $m/z = 421.21$ $[\text{M}]^+$, 406.20 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

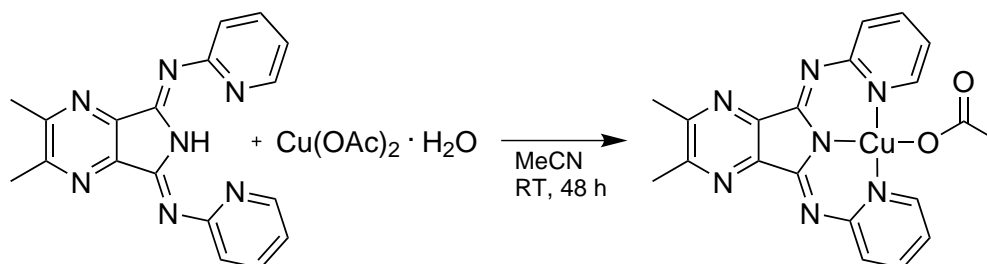
UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 240, 311, 425$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3526$ (w), 2229 (w), 1597 (m), 1570 (s), 1528 (m), 1471 (m), 1458 (s), 1432 (s), 1405 (s), 1346 (m), 1309 (s), 1279 (s), 1264 (s), 1234 (s), 1183 (m), 1149 (w), 1114 (s), 1101 (s), 1060 (s), 1017 (m), 965 (m), 922 (m), 828 (w), 786 (vs), 761 (w), 723 (w), 681 (m), 644 (w), 620 (w) cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse: bb64bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₂₂ H ₂₁ CuN ₅ O ₂
Molekulargewicht:	498.98 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.341° < θ < 68.495°, 28101 Reflexe gemessen, 4234 unabhängige [R _{int} = 0.0652]
Temperatur:	105(2) K
Kristallgröße:	0.15 x 0.08 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, C2/c, Z = 8
Zellkonstanten:	a = 26.043(2) Å, b = 15.8997(8) Å, c = 12.0996(9) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 113.668(9)^\circ$ V = 4588.7(6) Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 67.684^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4234 / 0 / 309
Gütefaktor basierend auf F ²	1.035
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.1113
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.1166
Restelektronendichte	0.741 / -0.397 eÅ ⁻³

8.2.6.12 (2,3-Dimethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(BPP(Me))(OAc)], 49)



Ligand **13** (100 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) wird in 25 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (61 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 13 mg (0.03 mmol, 9%) grüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 391$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 292, 309, 422, 448$ nm.

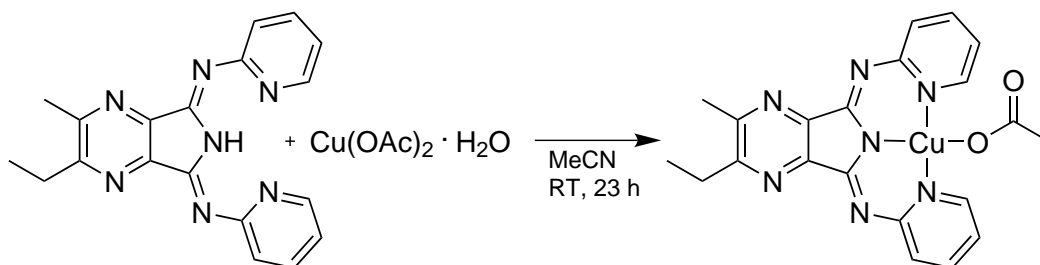
IR (KBr): $\nu = 1715$ (w), 1643 (w), 1611 (w), 1580 (vs), 1537 (m), 1464 (s), 1439 (m), 1394 (m), 1339 (m), 1279 (w), 1204 (m), 1165 (m), 1151 (m), 1069 (w), 1013 (w), 984 (w), 814 (w), 798 (w), 785 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.4 CH₂Cl₂: C 50.53, H 3.70, N 20.22; gef.: C 50.44, H 3.73, N 20.45.

Röntgenstrukturanalyse: nelbb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeCN-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{20}H_{17}CuN_7O_2$
Molekulargewicht:	450.95 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.20^\circ < \theta < 30.00^\circ$, 73920 Reflexe gemessen, 5350 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0601$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.18 x 0.18 x 0.06 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 9.7259(2)$ Å, $b = 7.6441(2)$ Å, $c = 25.9706(7)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107.492(2)^\circ$ $V = 1841.52(8)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 30.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5350 / 0 / 274
Gütefaktor basierend auf F^2	1.139
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.0834$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.0870$
Restelektronendichte	0.467 / -0.507 eÅ ⁻³

8.2.6.13 (2-Ethyl-3-methyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(BPP(MeEt))(OAc)], 50)



Ligand **14** (89 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (52 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Es konnte nicht genug kristallines Material für eine Elementaranalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 67 mg (0.14 mmol, 56%) dunkelgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 464.94 [M+H]^+$, $486.98 [M+Na]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 292, 308, 422, 448$ nm.

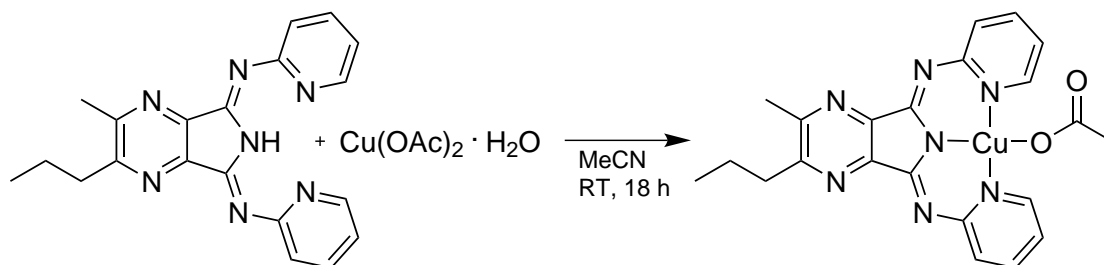
Röntgenstrukturanalyse: bb71bbz

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₂ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₇ O ₂
Molekulargewicht:	549.90 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.43^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 43227 Reflexe gemessen, 6084 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0288$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.46 x 0.32 x 0.19 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 9.7127(4)$ Å, $b = 9.9903(4)$ Å, $c = 12.2860(4)$ Å $\alpha = 98.469(4)^\circ$, $\beta = 102.872(4)^\circ$, $\gamma = 90.833(4)^\circ$ $V = 1148.13(8)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6084 / 3 / 350
Gütefaktor basierend auf F^2	1.058
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0261$, $wR_2 = 0.0658$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0673$
Restelektronendichte	0.413 / -0.365 eÅ ⁻³

Röntgenstrukturanalyse: bb71bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₁ H ₁₉ CuN ₇ O ₂
Molekulargewicht:	464.97 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.720° < θ < 28.496°, 5863 Reflexe gemessen, 5863 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.084$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.47 x 0.10 x 0.07 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁ , <i>Z</i> = 4
Zellkonstanten:	<i>a</i> = 8.8313(4) Å, <i>b</i> = 14.1287(6) Å, <i>c</i> = 18.5603(8) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ <i>V</i> = 2315.9(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 25.242^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5863 / 1 / 284
Gütefaktor basierend auf <i>F</i> ²	1.065
R-Werte für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0397, <i>wR</i> ₂ = 0.0914
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0584, <i>wR</i> ₂ = 0.0995
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.52(4)
Restelektronendichte	0.523 / -0.295 eÅ ⁻³

8.2.6.14 (2-Propyl-3-methyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(BPP(MePr))(OAc)], 51)



Ligand **15** (32 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (18 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Es konnte nicht genug kristallines Material für eine Elementaranalyse gewonnen werden.

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkelgrüner Feststoff.

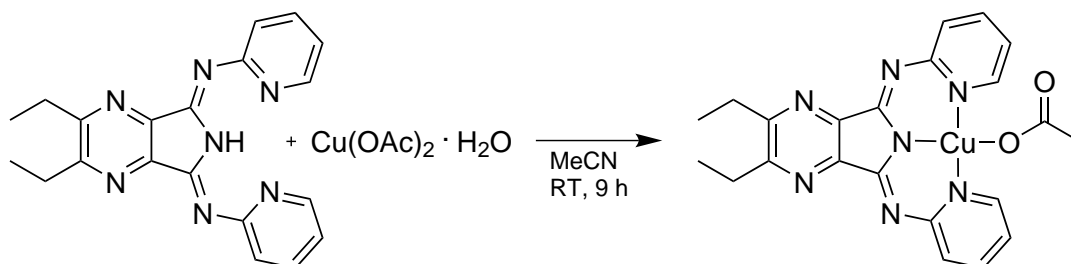
MS (ESI): $m/z = 479.98 [M+H]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 293, 422, 448 \text{ nm}$.

Röntgenstrukturanalyse: bb80bb2

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₂ CuN ₇ O ₂
Molekulargewicht:	563.92 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.472^\circ < \theta < 28.999^\circ$, 50154 Reflexe gemessen, 6409 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0303$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.40 x 0.30 x 0.14 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 9.5157(4) \text{ Å}$, $b = 10.4349(4) \text{ Å}$, $c = 12.4561(6) \text{ Å}$ $\alpha = 86.690(4)^\circ$, $\beta = 78.539(4)^\circ$, $\gamma = 89.695(4)^\circ$ $V = 1210.12(9) \text{ Å}^3$
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 25.242^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6409 / 0 / 362
Gütefaktor basierend auf F^2	1.152
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0353$, $wR_2 = 0.0761$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.0775$
Restelektronendichte	0.671 / -0.572 eÅ ⁻³

8.2.6.15 (2,3-Diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(BPP(Et))(OAc)], 52)



Ligand **16** (10 mg, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) wird in 3 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (6 mg, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 9 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkelgrüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 419.15$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 244, 292, 422, 448$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2973$ (w), 1645 (w), 1578 (vs), 1557 (vs), 1540 (vs), 1468 (vs), 1434 (vs, br), 1360 (m), 1337 (m), 1293 (s, br), 1280 (s), 1239 (w), 1189 (vs), 1142 (vs), 1059 (m), 1038 (m), 1016 (m), 971 (w), 932 (w), 784 (vs, br), 743 (m), 726 (m), 695 (m), 676 (s), 644 (w), 618 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.6 H₂O: C 53.95, H 4.57, N 20.02; gef.: C 54.05, H 4.68, N 19.93.

Röntgenstrukturanalyse: bb22bb (52a)

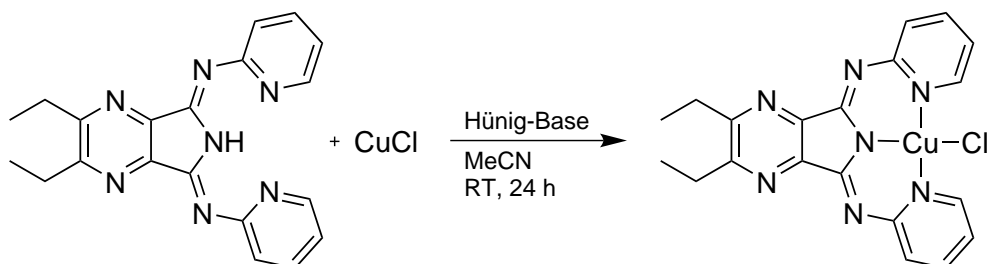
Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Hexan
Summenformel:	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₂ CuN ₇ O ₂
Molekulargewicht:	563.93 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.39° < θ < 75.00°, 128159 Reflexe gemessen, 19556 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0668$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.22 x 0.03 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁ , <i>Z</i> = 16
Zellkonstanten:	$a = 35.918(2)$ Å, $b = 18.996(2)$ Å, $c = 13.954(2)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 9521(2)$ Å ³

Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 75.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	19556 / 1 / 755
Gütefaktor basierend auf F^2	1.074
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0704$, $wR_2 = 0.1968$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1204$, $wR_2 = 0.2370$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.49(4)
Restelektronendichte	1.449 / -1.209 eÅ ⁻³

Röntgenstrukturanalyse: bb55bb (52b)

Kristallisation:	Verdampfen einer MeCN-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	C ₂₂ H ₂₃ CuN ₇ O ₃
Molekulargewicht:	497.01 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.57^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 71060 Reflexe gemessen, 5971 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0579$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.40 x 0.12 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 13.7345(4)$ Å, $b = 8.7196(3)$ Å, $c = 20.7437(8)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 114.612(3)^\circ$ $V = 2258.6(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.4% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5971 / 3 / 307
Gütefaktor basierend auf F^2	1.035
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0346$, $wR_2 = 0.0718$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0516$, $wR_2 = 0.0774$
Restelektronendichte	0.430 / -0.463 eÅ ⁻³

8.2.6.16 (2,3-Diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)chlorid ([Cu(BPP(Et))Cl], 53)



Ligand **16** (140 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wird in 20 mL Acetonitril suspendiert, 10 Tropfen Hünig-Base und dann Kupfer(I)chlorid (39 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Rohprodukt aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Auf eine massenspektrometrische Analyse wurde verzichtet, da das Gegenion dabei nicht detektiert wird.

Ausbeute: 167 mg (0.37 mmol, 94%) dunkelbraune Nadeln.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 292, 310, 424, 449$ nm.

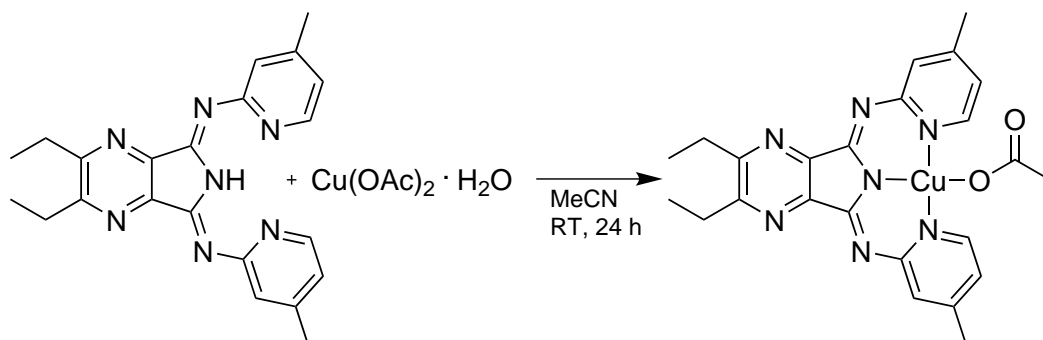
IR (KBr): $\nu = 3119$ (w), 2989 (w), 2972 (w), 2934 (w), 1639 (w), 1580 (m), 1535 (m), 1472 (m), 1435 (m), 1389 (m), 1283 (m), 1242 (w), 1225 (w), 1182 (s), 1140 (m), 1053 (m), 1018 (w), 957 (w), 876 (w), 854 (w), 804 (m), 781 (vs), 744 (m), 696 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.1 CH₂Cl₂: C 52.04, H 3.95, N 21.14; gef.: C 52.26, H 3.95, N 20.77.

Röntgenstrukturanalyse: bb88bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₀ H ₁₈ ClCuN ₇
Molekulargewicht:	455.40 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.64° < θ < 74.92°, 25723 Reflexe gemessen, 1935 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0573$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.48 x 0.05 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, $Pmn2_1$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 19.4118(8)$ Å, $b = 12.1461(6)$ Å, $c = 3.9270(2)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 925.90(8)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 74.92^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1935 / 1 / 137
Gütefaktor basierend auf F^2	1.042
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0496$, $wR_2 = 0.1260$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0506$, $wR_2 = 0.1282$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.04(3)
Restelektronendichte	2.629 / -0.612 eÅ ⁻³

8.2.6.17 (2,3-Diethyl-5,7-bis((4-methylpyridin-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)kupfer(II)acetat ([Cu(4MeBPP(Et))(OAc)], 54)



Die Synthese wurde von V. Kuhn im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt.

Ligand **17** (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) wird in 5 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (20 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 39 mg (0.08 mmol, 60%) kristalliner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 447.60$ [M-OAc]⁺.

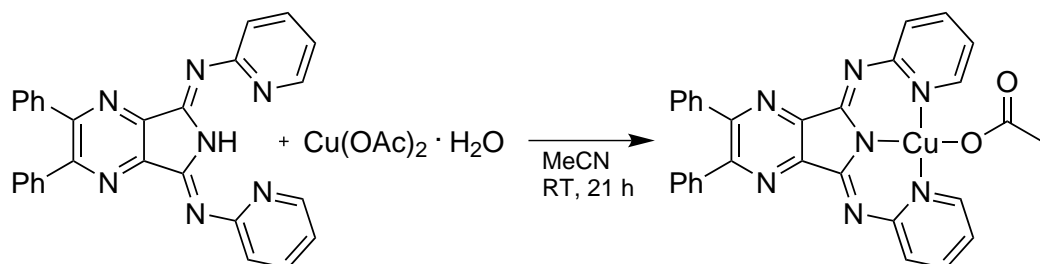
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 240, 243, 293, 421, 446$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2978$ (w, br), 1648 (w), 1615 (w), 1581 (s), 1560 (s), 1525 (m), 1476 (m), 1419 (s, br), 1310 (m), 1289 (m), 1263 (m), 1241 (w), 1143 (s), 1083 (m), 1056 (w), 1038 (w), 1014 (w), 974 (w), 934 (m), 857 (m), 822 (m) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb83bb2

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{CuN}_7\text{O}_3$
Molekulargewicht:	609.20 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.288^\circ < \theta < 30.842^\circ$, 159869 Reflexe gemessen, 9317 unabhängige
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.05 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $C2/c$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 17.5880(7)$ Å, $b = 32.588(1)$ Å, $c = 13.4337(4)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 127.725(2)^\circ$ $V = 6090.1(4)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 25.242^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9317 / 10 / 401
Gütefaktor basierend auf F^2	1.141
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0715$, $wR_2 = 0.2303$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0828$, $wR_2 = 0.2380$
Restelektronendichte	3.967 / -0.470 eÅ ⁻³

8.2.6.18 (2,3-Diphenyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(BPP(Ph))(OAc)], 55)



Ligand **18** (50 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (22 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 55 mg (0.01 mmol, 87%) hellgrüner Feststoff.

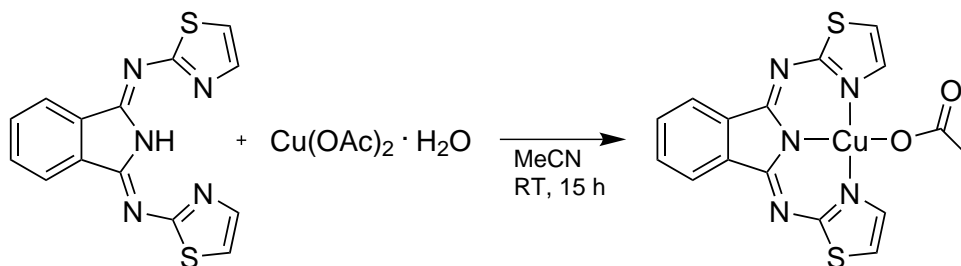
MS (ESI): $m/z = 515.27$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 315, 427, 453$ nm.

IR (KBr): $\nu = 2353$ (w), 1645 (w), 1582 (vs), 1541 (s), 1468 (s), 1435 (m, br), 1352 (m), 1279 (w), 1244 (w), 1184 (s), 1153 (m), 1096 (m), 797 (m), 773 (m), 694 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.45 CH₂Cl₂ + 0.1 H₂O: C 59.46, H 3.62, N 15.94; gef.: C 59.83, H 3.81, N 15.56.

8.2.6.19 (1,3-Bis(thiazol-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)acetat ([Cu(BTI)(OAc)], 56)



Die Verbindung ist literaturbekannt.^[69]

Ligand **19** (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (64 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 113 mg (0.26 mmol, 81%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 373.14$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 289, 357, 376, 416, 440, 468$ nm.

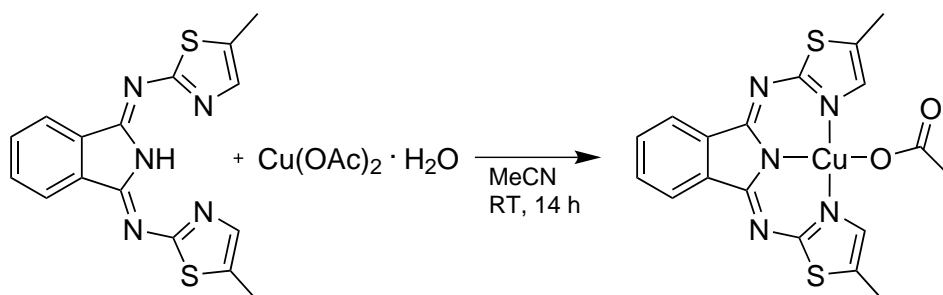
IR (ATR): $\nu = 3134$ (w), 3109 (w), 3080 (w), 1614 (s), 1585 (s), 1543 (vs), 1495 (s), 1470 (s), 1383 (s), 1310 (s), 1288 (m), 1240 (s), 1190 (s), 1161 (m), 1097 (vs), 1072 (s), 916 (w), 880 (m), 814 (w), 779 (w), 744 (w), 714 (s), 681 (m), 644 (w), 619 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.2 MeCN: C 44.65, H 2.65, N 16.51; gef.: C 44.61, H 2.58, N 16.59.

Röntgenstrukturanalyse: bb28bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₂ CuN ₅ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	517.88 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.33° < θ < 26.99°, 16917 Reflexe gemessen, 4269 unabhängige [R _{int} = 0.0847]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.60 x 0.10 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	a = 7.961(2) Å, b = 10.357(2) Å, c = 12.352(2) Å $\alpha = 76.22(2)^\circ$, $\beta = 87.19(2)^\circ$, $\gamma = 81.71(2)^\circ$ V=978.7(3) Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 26.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4269 / 0 / 263
Gütefaktor basierend auf F ²	0.992
R-Werte für [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1154
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0762, wR ₂ = 0.1292
Restelektronendichte	0.776 / -0.883 eÅ ⁻³

8.2.6.20 (1,3-Bis((5-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)acetat
 ([Cu(5MeBTI)(OAc)], 57)



Ligand **20** (30 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (18 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet. Der erhaltene braune Feststoff kann aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert werden und gibt braune Nadeln.

Ausbeute: 27 mg (0.06 mmol, 66%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 401.12$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 240, 295, 366, 387, 427, 453, 485$ nm.

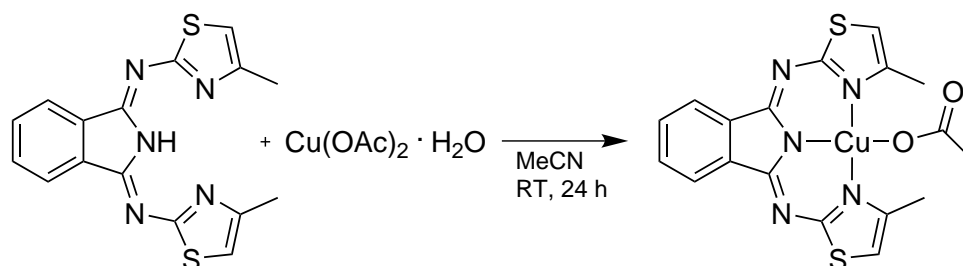
IR (ATR): $\nu = 2922$ (w), 1602 (m), 1588 (m), 1531 (vs), 1464 (m), 1422 (m), 1381 (s), 1329 (m), 1306 (m), 1291 (s), 1241 (m), 1211 (m), 1192 (m), 1172 (m), 1154 (m), 1096 (vs), 1069 (vs), 1003 (m), 784 (m), 719 (vs), 672 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 46.89, H 3.28, N 15.19; gef.: C 47.03, H 3.39, N 15.23.

Röntgenstrukturanalyse: bb26bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₃₆ H ₃₀ Cu ₂ N ₁₀ O ₄ S ₄
Molekulargewicht:	922.02 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.88° < θ < 76.00°, 75905 Reflexe gemessen, 7396 unabhängige [R _{int} = 0.0330]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.22 x 0.08 x 0.08 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pna</i> 2 ₁ , <i>Z</i> = 4
Zellkonstanten:	a = 13.1234(3) Å, b = 20.0072(4) Å, c = 13.8649(3) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ V = 3640.4(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 76.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7396 / 1 / 511
Gütefaktor basierend auf F ²	1.108
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0642
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0643
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.03(2)
Restelektronendichte	0.541 / -0.351 eÅ ⁻³

8.2.6.21 (1,3-Bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)acetat
([Cu(4MeBTI)(OAc)], 58)



Ligand **21** (100 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (59 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 97 mg (0.2 mmol, 68%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 401.06$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 238, 286, 367, 434, 460$ nm.

UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 238, 293, 365, 455, 486$ nm.

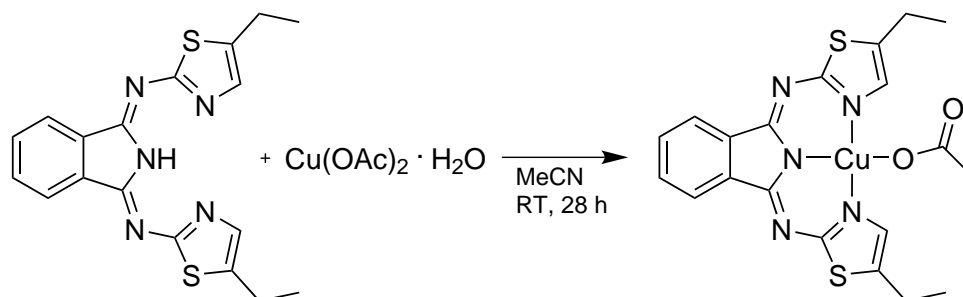
IR (ATR): $\nu = 3134$ (w), 3094 (w), 2923 (w), 1609 (m), 1575 (m), 1539 (vs), 1520 (vs), 1466 (m), 1411 (m), 1378 (s), 1336 (m), 1314 (m), 1297 (s), 1235 (m), 1210 (m), 1190 (s), 1104 (vs), 1074 (s), 1042 (m), 1011 (m), 929 (w), 866 (m), 816 (w), 774 (m), 712 (vs), 681 (m), 637 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 46.89, H 3.28, N 15.19; gef.: C 46.62, H 3.45, N 14.76.

Röntgenstrukturanalyse: bb14bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Hexan
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₅ CuN ₅ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	461.01 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 4.45° < θ < 75.91°, 33470 Reflexe gemessen, 3885 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0313$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.10 x 0.10 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 12.2855(3)$ Å, $b = 10.3379(3)$ Å, $c = 18.4281(7)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 126.081(2)^\circ$ $V = 1891.5(1)$ Å ³
Vollständigkeit:	98.6% bis $\theta = 75.91^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3885 / 0 / 256
Gütefaktor basierend auf F^2	1.081
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0273$, $wR_2 = 0.0768$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0285$, $wR_2 = 0.0779$
Restelektronendichte	0.397 / -0.561 eÅ ⁻³

8.2.6.22 (1,3-Bis((5-ethylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(5EtBTI)(OAc)], 59)



Ligand **22** (50 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.), freundlicherweise von *Dr. Scheja* zur Verfügung gestellt, wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (27 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 32 mg (0.065 mmol, 48%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 429.18$ [M-OAc]⁺, 414.19 [M-OAc-CH₃]⁺.

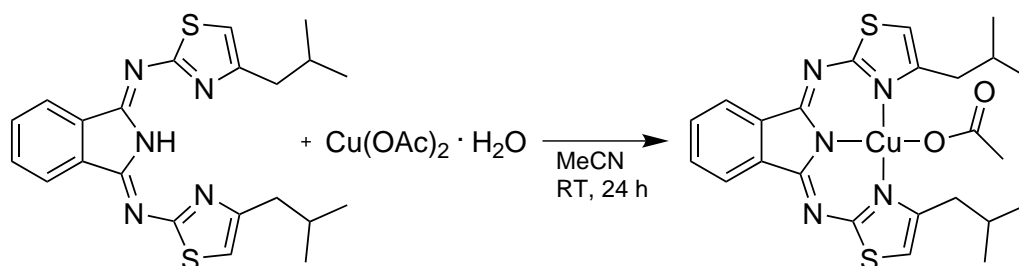
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 296, 367, 387, 428, 454, 486$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2967$ (w), 1589 (m), 1549 (m), 1527 (s, br), 1646 (m), 1418 (m), 1385 (s), 1334 (m), 1291 (s), 1252 (m), 1231 (m), 1204 (m), 1188 (m), 1159 (m), 1096 (s), 1067 (s), 1017 (m), 857 (m), 813 (m), 783 (m), 718 (vs), 676 (s) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb63bb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeCN-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{20}H_{19}CuN_5O_2S_2$
Molekulargewicht:	489.06 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.71^\circ < \theta < 30.00^\circ$, 74947 Reflexe gemessen, 5900 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0255$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.45 x 0.28 x 0.16 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.9135(3)$ Å, $b = 10.5343(4)$ Å, $c = 13.3936(5)$ Å $\alpha = 104.079(3)^\circ$, $\beta = 99.737(3)^\circ$, $\gamma = 102.521(4)^\circ$ $V = 1027.81(7)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5900 / 0 / 274
Gütefaktor basierend auf F^2	1.041
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0217$, $wR_2 = 0.0546$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0561$
Restelektronendichte	0.427 / -0.370 eÅ ⁻³

8.2.6.23 (1,3-Bis((4-isobutylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(4iBuBTI)(OAc)], 60)



Ligand **23** (51 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wird in 5 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (24 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: nicht bestimmt, hellbrauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 485.50$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 299, 369, 388, 437, 462, 494$ nm.

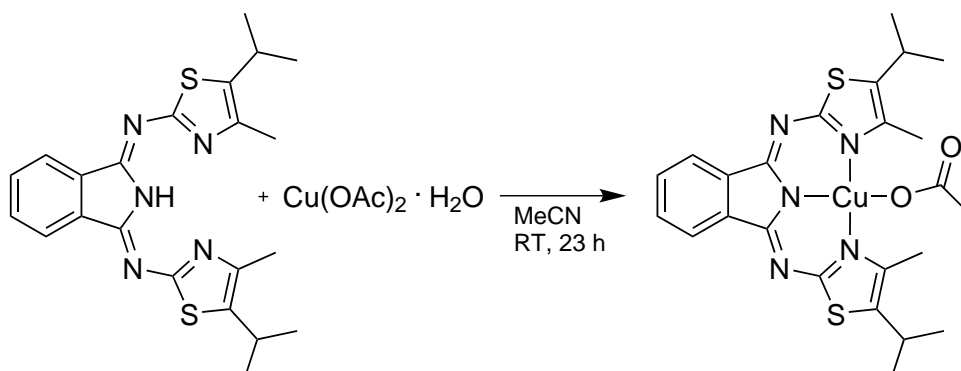
IR (KBr): $\nu = 3082$ (m), 2959 (m), 2872 (m), 1589 (vs), 1539 (vs), 1514 (vs), 1468 (s), 1387 (m), 1329 (m), 1290 (m), 1244 (m), 1190 (s), 1105 (vs), 1070 (s), 918 (w), 878 (m), 810 (w), 785 (w), 714 (m), 683 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.65 MeCN: C 53.14, H 5.10, N 13.84; gef.: C 53.62, H 4.87, N 13.35.

Röntgenstrukturanalyse: bb99bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₄ H ₂₇ CuN ₅ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	545.17 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.28° < θ < 75.49°, 101812 Reflexe gemessen, 20431 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0855$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.36 x 0.08 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 16.886(2)$ Å, $b = 18.025(2)$ Å, $c = 19.422(2)$ Å $\alpha = 88.443(5)^\circ$, $\beta = 72.949(6)^\circ$, $\gamma = 62.273(7)^\circ$ $V = 4960.6(6)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.4% bis $\theta = 75.49^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	20431 / 0 / 1264
Gütefaktor basierend auf F^2	1.023
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0470$, $wR_2 = 0.1133$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0652$, $wR_2 = 0.1238$
Restelektronendichte	0.680 / -0.700 eÅ ⁻³

8.2.6.24 (1,3-Bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(4Me5iPrBTI)(OAc)], 61)



Ligand **24** (30 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) wird in 3 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (14 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 28 mg (0.05 mmol, 73%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 485.45$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 263, 304, 379, 399, 445, 474, 507$ nm.

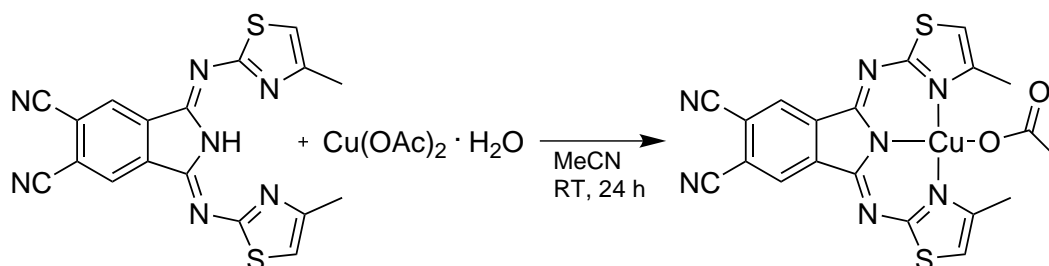
IR (ATR): $\nu = 2963$ (w), 2928 (w), 2866 (w), 1601 (m), 1531 (vs), 1464 (w), 1383 (m), 1329 (w), 1304(w), 1252 (w), 1188 (m), 1103 (m), 1080 (w), 1057 (w), 717 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 52.87, H 4.99, N 12.85; gef.: C 53.01, H 4.86, N 13.17.

Röntgenstrukturanalyse: bb60bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₄ H ₂₇ CuN ₅ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	545.17 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.29° < θ < 29.36°, 47959 Reflexe gemessen, 6306 unabhängige [R _{int} = 0.0346]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.42 x 0.17 x 0.14 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	a = 10.4650(5) Å, b = 10.5151(5) Å, c = 12.2670(6) Å $\alpha = 77.172(4)^\circ$, $\beta = 70.794(5)^\circ$, $\gamma = 80.500(4)^\circ$ V = 1236.7(1) Å ³
Vollständigkeit:	99.3% bis $\theta = 28.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6306 / 0 / 314
Gütefaktor basierend auf F ²	1.075
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0274, wR ₂ = 0.0621
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0336, wR ₂ = 0.0651
Restelektronendichte	0.411 / -0.398 eÅ ⁻³

8.2.6.25 (5,6-Dicyano-1,3-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(4MeBTI(CN))(OAc)], 63)



Ligand **26** (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (26 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

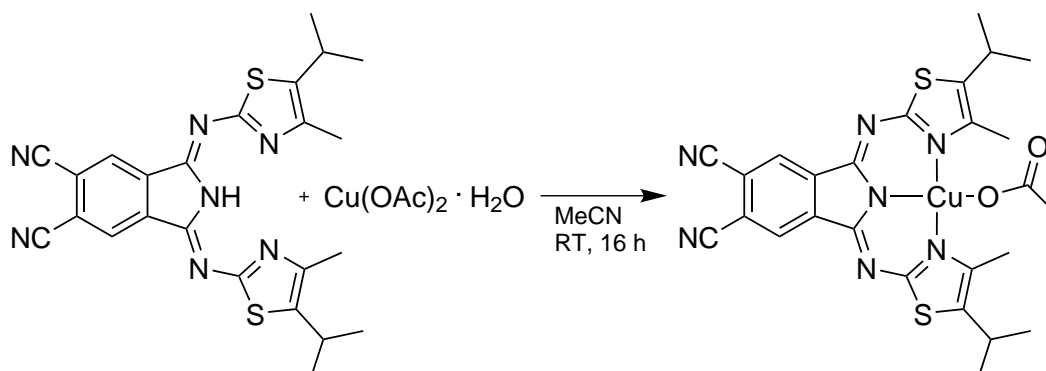
Es konnte nicht genug Material für eine Elementaranalyse isoliert werden.

Ausbeute: Einzelne Kristalle.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 263, 395, 465, 494, 530 \text{ nm}$.

IR (KBr): $\nu = 1736 \text{ (w)}, 1611 \text{ (m)}, 1545 \text{ (s)}, 1522 \text{ (m)}, 1510 \text{ (m)}, 1425 \text{ (m)}, 1406 \text{ (w)}, 1375 \text{ (w)}, 1306 \text{ (m)}, 1246 \text{ (vs)}, 1207 \text{ (s)}, 1186 \text{ (s)}, 1138 \text{ (m)}, 1130 \text{ (m)}, 1051 \text{ (w)}, 1020 \text{ (w)}, 984 \text{ (w)}, 961 \text{ (w)}, 907 \text{ (w)}, 864 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

8.2.6.26 (5,6-Dicyano-1,3-bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)-
kupfer(II)acetat ([Cu(4Me5iPrBTI(CN))(OAc)], 64)



Ligand **27** (100 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (42 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 69 mg (0.1 mmol, 55%) dunkelroter Feststoff.

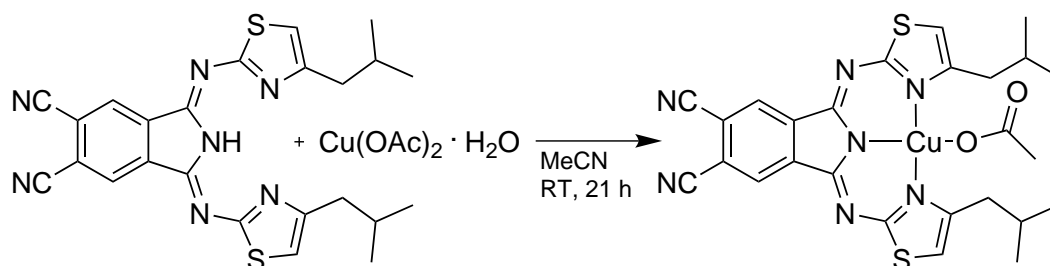
MS (ESI): $m/z = 535.23$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 269, 410, 482, 514, 556$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2966$ (w), 2233 (w), 1618 (w), 1598 (m), 1542 (vs), 1464 (m), 1423 (m), 1389 (m), 1370 (m), 1330 (m), 1308 (m), 1248 (m), 1232 (m), 1214 (m), 1197 (s), 1182 (vs), 1138 (s), 1107 (w), 1068 (w), 1019 (m), 932 (m), 906 (m), 870 (m), 727 (m), 688 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.6 H₂O: C 51.53, H 4.36, N 16.18; gef.: C 51.50, H 4.27, N 16.26.

8.2.6.27 (5,6-Dicyano-1,3-bis((4-isobutylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)acetat
 ([Cu(4iBuBTI(CN))(OAc)], 65)



Ligand **28** (42 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (18 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 30 mg (0.05 mmol, 57%) dunkelroter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 535.28$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 265, 394, 498, 536$ nm.

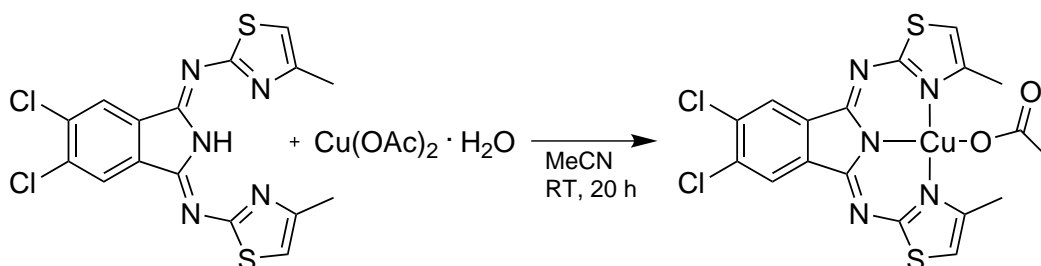
IR (ATR): $\nu = 2955$ (w), 2232 (w), 1603 (m), 1545 (vs), 1514 (s), 1465 (m), 1422 (m), 1387 (m), 1328 (m), 1306 (m), 1266 (w), 1243 (m), 1207 (m), 1187 (vs), 1136 (s), 1021 (m), 950 (w), 933 (w), 874 (s), 723 (m), 688 (m), 661 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 52.47, H 4.23, N 16.47; gef.: C 52.30, H 4.44, N 16.16.

Röntgenstrukturanalyse: bb33bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₂₆ H ₂₅ CuN ₇ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	595.19 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.46° < θ < 29.00°, 80624 Reflexe gemessen, 7124 unabhängige [R _{int} = 0.0465]
Temperatur:	102(2) K
Kristallgröße:	0.46 x 0.43 x 0.03 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 14.7248(3) Å, b = 13.2166(3) Å, c = 13.8872(3) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.868(2)^\circ$ V = 2688.5(1) Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7124 / 0 / 348
Gütefaktor basierend auf F ²	1.088
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0292, wR ₂ = 0.0705
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0369, wR ₂ = 0.0738
Restelektronendichte	0.461 / -0.292 eÅ ⁻³

8.2.6.28 (5,6-Dichlor-1,3-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(4MeBTI(Cl))(OAc)], 66)



Ligand **29** (50 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wird in 8 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (24 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

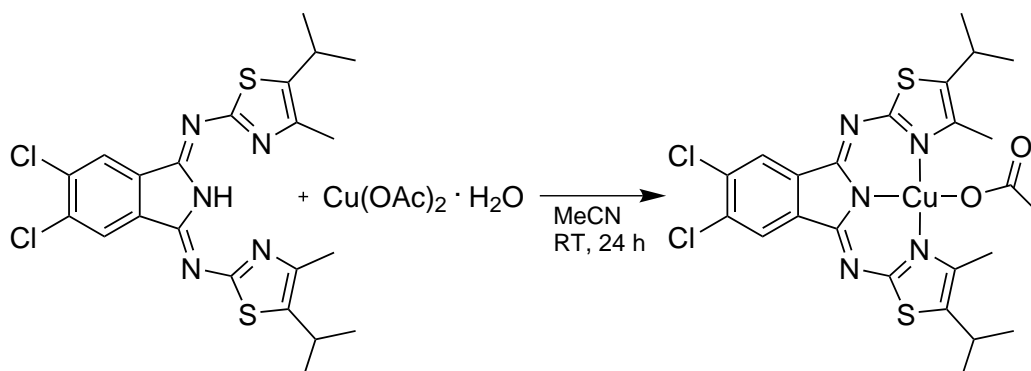
Ausbeute: 61 mg (0.12 mmol, 94%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 471.10$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 310, 373, 440, 466, 499$ nm.

IR (ATR): $\nu = 1610$ (w), 1589 (w), 1545 (s), 1524 (s), 1454 (w), 1389 (m), 1369 (m), 1333 (w), 1317 (w), 1300 (w), 1246 (w), 1209 (w), 1184 (vs), 1117 (w), 1088 (s), 1013 (w), 893 (w), 872 (s), 858 (m), 731 (m), 723 (m), 679 (w), 627 (w) cm⁻¹.

8.2.6.29 (5,6-Dichlor-1,3-bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)-
kupfer(II)acetat ([Cu(4Me5iPrBTI(Cl))(OAc)], 67)



Ligand **30** (60 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wird in 5 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (24 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgur erneut filtriert und aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 68 mg (0.11 mmol, 91%) gelboranger Feststoff.

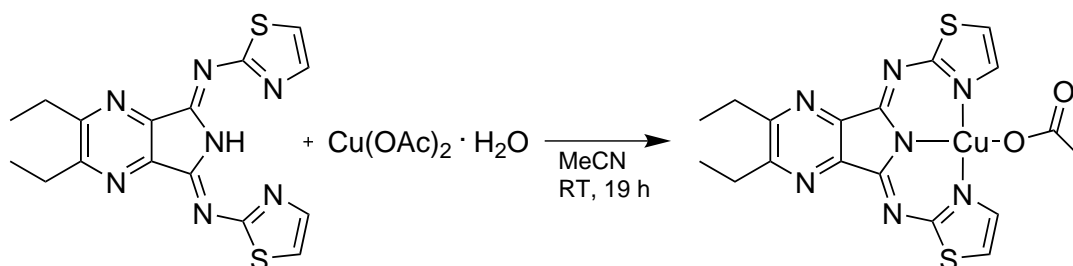
MS (ESI): $m/z = 553.39$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 308, 320, 385, 453, 482, 517$ nm.

IR (KBr): $\nu = 2963$ (m), 2926 (w), 2870 (w), 1614 (w), 1587 (w), 1539 (vs), 1456 (w), 1391 (m), 1366 (m), 1331 (w), 1252 (w), 1184 (s), 1094 (m), 895 (w), 853 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.45 MeCN: C 47.28, H 4.20, N 12.07; gef.: C 47.61, H 4.12, N 11.77.

8.2.6.30 (2,3-Diethyl-5,7-bis((thiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(BTP(Et))(OAc)], 68)



Ligand **31** (50 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) wird in 8 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (27 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 40 mg (0.08 mmol, 60%) roter Feststoff.

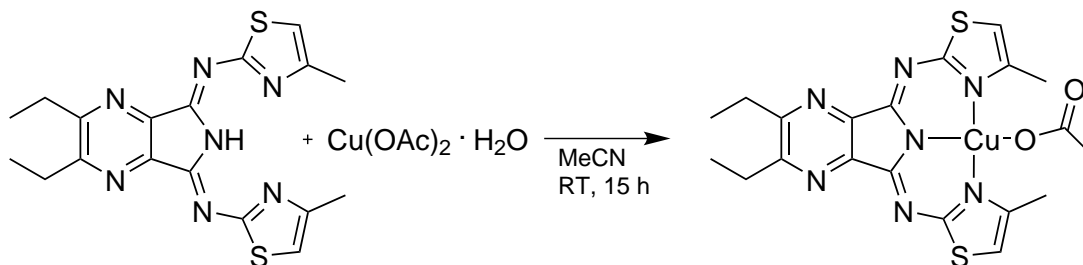
MS (ESI): $m/z = 431.08$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 263, 294, 329, 424, 448, 476$ nm.

IR (KBr): $\nu = 3072$ (m), 2970 (w), 2876 (w), 1611 (m), 1597 (m), 1562 (vs), 1489 (m), 1468 (m), 1420 (m), 1396 (m), 1337 (m), 1261 (m), 1244 (m), 1198 (s), 1146 (s), 1036 (m), 885 (m), 731 (w), 646 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 1.15 H₂O: C 42.25, H 3.80, N 19.16; gef.: C 41.87, H 3.39, N 19.36.

8.2.6.31 (2,3-Diethyl-5,7-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)acetat ([Cu(4MeBTP(Et))(OAc)], 69)



Ligand **32** (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (25 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 33 mg (0.064 mmol, 51%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 459.11$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 295, 343, 442, 469, 504$ nm.

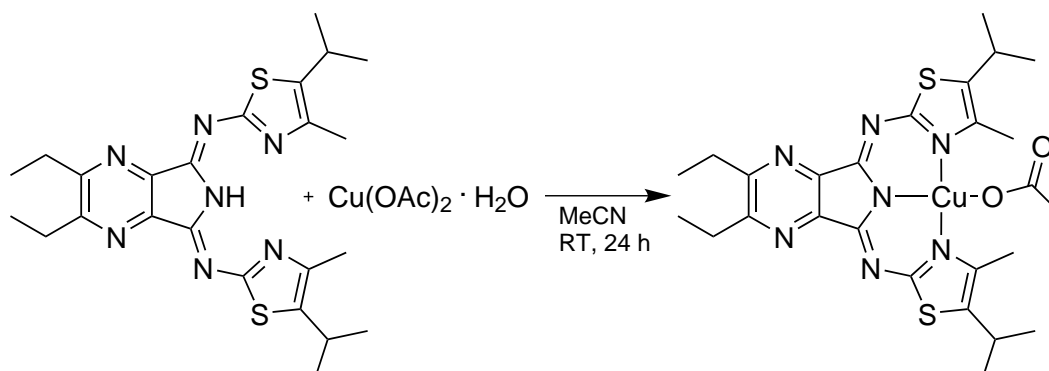
IR (ATR): $\nu = 3121$ (w), 2970 (w), 2933 (w), 1614 (m), 1595 (m), 1552 (vs), 1536 (vs), 1447 (m), 1410 (s), 1371 (s), 1326 (s), 1290 (s), 1246 (m), 1188 (vs), 1146 (s), 1131 (s), 1043 (s), 1015 (w), 928 (w), 885 (m), 868 (s), 762 (m), 732 (m), 680 (m), 639 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 0.2 CH₂Cl₂ + 0.1 C₇H₁₆: C 45.97, H 4.25, N 17.95; gef.: C 45.86, H 4.16, N 18.03.

Röntgenstrukturanalyse: bb37bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₂₀ H ₂₁ CuN ₇ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	519.10 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.39° < θ < 27.00°, 47043 Reflexe gemessen, 4863 unabhängige [R _{int} = 0.0709]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.65 x 0.12 x 0.03 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pca</i> 2 ₁ , <i>Z</i> = 4
Zellkonstanten:	a = 19.871(1) Å, b = 9.4181(6) Å, c = 11.9053(7) Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ V = 2228.0(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4863 / 1 / 294
Gütefaktor basierend auf F ²	1.055
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0884
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0452, wR ₂ = 0.0939
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	-0.04(2)
Restelektronendichte	0.523 / -0.516 eÅ ⁻³

8.2.6.32 (2,3-Diethyl-5,7-bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo-[3,4-b]pyrazinato)kupfer(II)acetat ([Cu(4Me5iPrBTP(Et))(OAc)], 70)



Ligand **33** (50 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (21 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Vom Reaktionsgemisch wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und -druck teilweise abdampfen gelassen, wobei das Produkt auskristallisiert.

Ausbeute: 48 mg (0.08 mmol, 77%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 543.27$ $[\text{M}-\text{OAc}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 286, 357, 456, 486, 522$ nm.

UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 217, 285, 354, 450, 480, 515$ nm.

UV/Vis (Aceton): $\lambda_{\text{max}} = 345, 454, 482, 518$ nm.

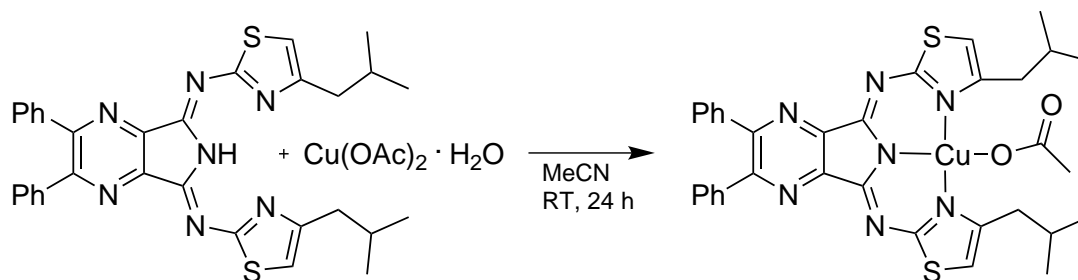
IR (ATR): $\nu = 2957$ (w), 1612 (w), 1592 (m), 1544 (vs), 1460 (m), 1417 (m), 1381 (m), 1361 (m), 1325 (s), 1304 (m), 1254 (vs), 1188 (vs), 1155 (vs), 1077 (m), 1038 (s), 943 (w), 926 (w), 879 (m), 736 (m), 683 (s), 655 (m), 617 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. + 0.4 H_2O : C 51.16, H 5.58, N 16.06; gef.: C 51.39, H 5.60, N 15.79.

Röntgenstrukturanalyse: bb32bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C _{27.17} H _{34.76} CuN _{7.59} O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	627.38 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.76° < θ < 67.97°, 21442 Reflexe gemessen, 5459 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0521$]
Temperatur:	105(2) K
Kristallgröße:	0.38 x 0.05 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.2368(7)$ Å, $b = 14.660(2)$ Å, $c = 14.873(2)$ Å $\alpha = 73.32(2)^\circ$, $\beta = 84.582(9)^\circ$, $\gamma = 84.041(9)^\circ$ $V = 1499.9(3)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 67.97^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5459 / 0 / 381
Gütefaktor basierend auf F^2	1.062
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0462$, $wR_2 = 0.1190$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0549$, $wR_2 = 0.1239$
Restelektronendichte	1.194 / -0.774 eÅ ⁻³

8.2.6.33 (5,7-Bis((4-isobutylthiazol-2-yl)imino)-2,3-diphenyl-5,7-dihydropyrrolo-[3,4-b]pyrazinato)kupfer(II)acetat ([Cu(4iBuBTP(Ph)))(OAc)], 71)



Ligand **34** (61 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) wird in 5 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (21 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: nicht bestimmt, oranger Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 639.43$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 272, 362, 451, 479, 514$ nm.

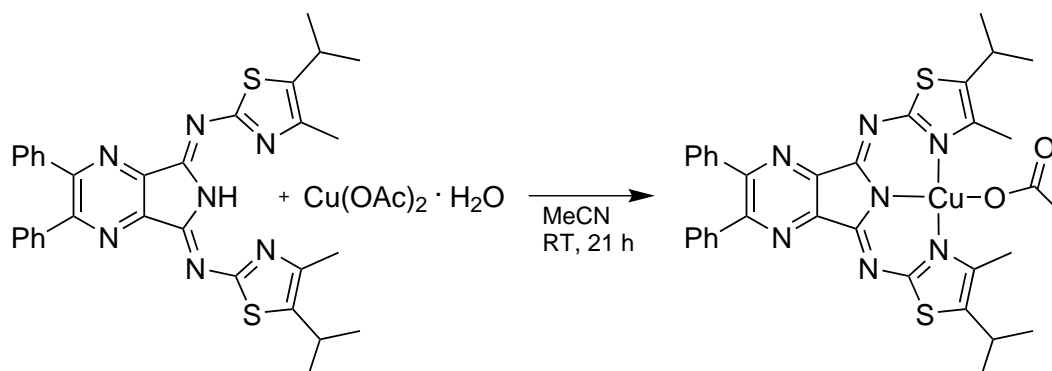
IR (KBr): $\nu = 3111$ (w), 3084 (w), 2957 (s), 2928 (m), 2872 (m), 1611 (s), 1593 (s), 1547 (vs), 1522 (vs), 1464 (m), 1418 (s), 1356 (vs), 1321 (s), 1263 (s), 1188 (vs), 1090 (vs), 872 (s), 773 (m), 731 (w), 696 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 58.39, H 4.76, N 14.02; gef.: C 58.48, H 4.68, N 14.18.

Röntgenstrukturanalyse: bb95bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₃₅ H ₃₅ Cl ₂ CuN ₇ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	784.26 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.28° < θ < 28.00°, 104840 Reflexe gemessen, 8577 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0900$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.50 x 0.11 x 0.05 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 14.3003(6)$ Å, $b = 9.0250(3)$ Å, $c = 28.276(1)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.187(4)^\circ$ $V = 3567.0(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 28.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	8577 / 12 / 475
Gütefaktor basierend auf F^2	1.023
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0489$, $wR_2 = 0.1029$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0688$, $wR_2 = 0.1117$
Restelektronendichte	1.655 / -0.810 eÅ ⁻³

8.2.6.34 (5,7-Bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)-2,3-diphenyl-5,7-dihydropyrrolo-[3,4-b]pyrazinato)kupfer(II)acetat ([Cu(4Me5iPrBTP(Ph))(OAc)], 72)



Ligand **35** (37 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) wird in 5 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (13 mg, 0.06 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Es konnte nicht genug kristallines Material für eine Elementaranalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 26 mg (0.04 mmol, 58%) roter Feststoff.

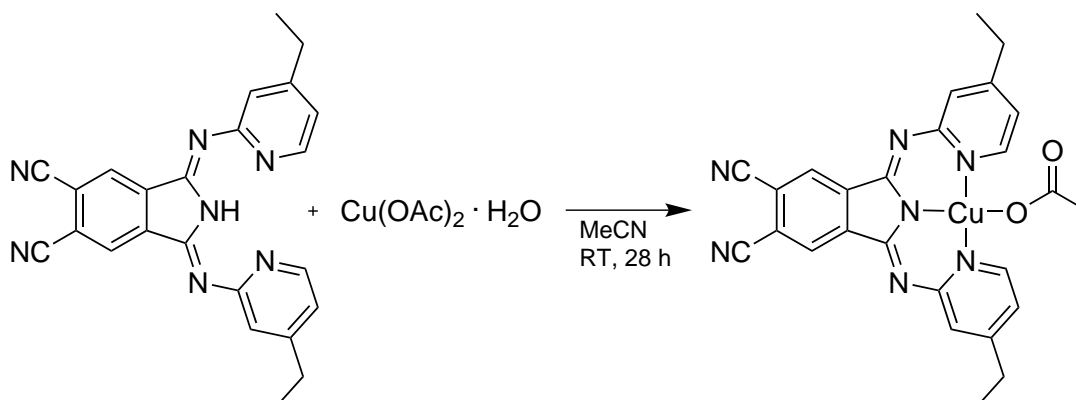
MS (ESI): $m/z = 639.39$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 277, 375, 463, 492, 530$ nm.

Röntgenstrukturanalyse: bb29bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Hexan
Summenformel:	C _{35.5} H ₃₆ Cl ₃ CuN ₇ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	826.73 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.60° < θ < 74.99°, 46374 Reflexe gemessen, 15366 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0340$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.38 x 0.20 x 0.03 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 15.180(2)$ Å, $b = 16.607(2)$ Å, $c = 16.999(2)$ Å $\alpha = 113.032(8)^\circ$, $\beta = 101.752(6)^\circ$, $\gamma = 98.013(6)^\circ$ $V = 3744.9(5)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 74.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	15366 / 5 / 944
Gütefaktor basierend auf F^2	1.032
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0503$, $wR_2 = 0.1365$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0615$, $wR_2 = 0.1478$
Restelektronendichte	0.825 / -0.798 eÅ ⁻³

8.2.6.35 (5,6-Dicyano-1,3-bis((4-ethylpyridin-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)acetat
 $[\text{Cu}(\text{4EtBPI}(\text{CN}))(\text{OAc})]$, 73)



Ligand **133** (50 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (25 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 46 mg (0.09 mmol, 71%) brauner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 467.25$ $[\text{M}-\text{OAc}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 332, 348, 367, 444, 471$ nm.

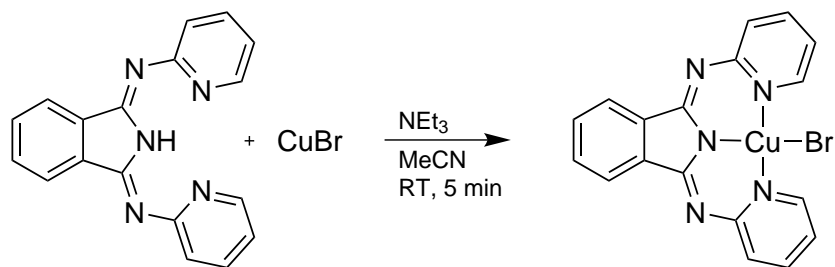
IR (ATR): $\nu = 1617$ (w), 1572 (vs), 1522 (s), 1476 (s), 1462 (s), 1422 (s), 1385 (s), 1358 (s), 1333 (m), 1290 (s), 1206 (m), 1189 (s), 1134 (s), 1116 (s), 1013 (w), 945 (w), 912 (m), 889 (m), 830 (vs), 718 (m), 682 (s), 664 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber. + 0.35 H_2O : C 58.55, H 4.10, N 18.38; gef.: C 58.72, H 4.30, N 18.17.

Röntgenstrukturanalyse: bb65bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{26}H_{21}CuN_7O_2$
Molekulargewicht:	527.04 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 \AA), $3.67^\circ < \theta < 76.03^\circ$, 30963 Reflexe gemessen, 9414 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0528$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	$0.31 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 7.5752(8) \text{ \AA}$, $b = 14.237(2) \text{ \AA}$, $c = 21.224(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.455(8)^\circ$, $\beta = 94.534(8)^\circ$, $\gamma = 90.969(9)^\circ$ $V = 2279.3(5) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 68.50^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9414 / 0 / 655
Gütefaktor basierend auf F^2	1.034
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.1100$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0585$, $wR_2 = 0.1186$
Restelektronendichte	$0.595 / -0.652 \text{ e\AA}^{-3}$

8.2.6.36 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)bromid ([Cu(BPI)Br], 74)



Ligand **1** (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert, 2 Tropfen Triethylamin und dann Kupfer(I)bromid (24 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) werden zugegeben. Bei Kupfer(I)bromid-Zugabe wird die gelbe Suspension schlagartig dunkelbraun. Das Gemisch wird 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert und der Filterkuchen aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Auf eine massenspektrometrische Analyse wurde verzichtet, da das Gegenion dabei nicht detektiert wird.

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkelbrauner Feststoff.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 269, 310, 321, 336, 351, 421, 443 \text{ nm}$.

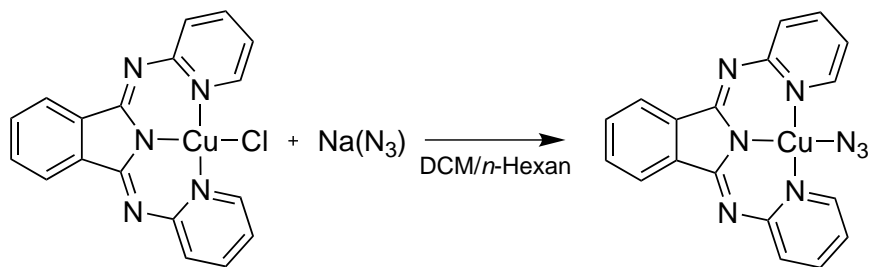
IR (ATR): $\nu = 2679 \text{ (w)}, 2195 \text{ (w)}, 1639 \text{ (m)}, 1574 \text{ (s)}, 1547 \text{ (s)}, 1526 \text{ (s)}, 1454 \text{ (vs)}, 1433 \text{ (vs)}, 1423 \text{ (vs)}, 1375 \text{ (s)}, 1300 \text{ (m)}, 1283 \text{ (s)}, 1240 \text{ (m)}, 1188 \text{ (s)}, 1148 \text{ (s)}, 1099 \text{ (s)}, 1009 \text{ (m)}, 906 \text{ (w)}, 881 \text{ (m)}, 818 \text{ (w)}, 773 \text{ (vs)}, 717 \text{ (m)}, 700 \text{ (s)}, 646 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: ber.: C 48.94, H 2.74, N 15.85; gef.: C 49.30, H 2.95, N 15.71.

Röntgenstrukturanalyse: bb47bb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeCN-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{18}H_{12}BrCuN_5$
Molekulargewicht:	441.78 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.35^\circ < \theta < 28.00^\circ$, 35153 Reflexe gemessen, 3836 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0304$]
Temperatur:	99(2) K
Kristallgröße:	0.46 x 0.13 x 0.05 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 12.4104(4)$ Å, $b = 7.3822(2)$ Å, $c = 18.5972(9)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 111.166(3)^\circ$ $V = 1588.9(1)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 28.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3836 / 0 / 226
Gütefaktor basierend auf F^2	1.063
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0355$, $wR_2 = 0.1047$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.1078$
Restelektronendichte	1.142 / -1.260 eÅ ⁻³

8.2.6.37 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)azid ($[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{N}_3)]$, 75)



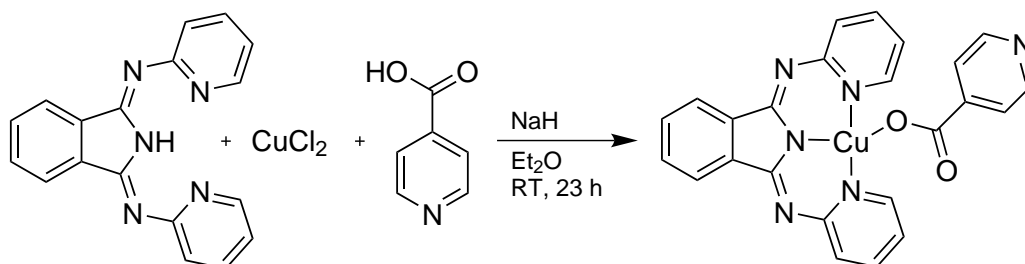
Die Verbindung ist literaturbekannt.^[154]

Die Verbindung stammt aus einem Testansatz ohne Mengenbestimmung der eingesetzten Reagenzien. Eingesetzt wurden Komplex **37** und Natriumazid in Methanol. Nach einigen Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur erneut filtriert. Die resultierende Dichlormethanolösung wurde für Kristallisationsansätze verwendet. Wenige Kristalle wurden erhalten.

Röntgenstrukturanalyse: bb46bb2

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{CuN}_8$
Molekulargewicht:	403.90 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.94^\circ < \theta < 74.96^\circ$, 13705 Reflexe gemessen, 3294 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0430$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.24 x 0.02 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 12.3632(5)$ Å, $b = 7.2372(3)$ Å, $c = 19.791(1)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 114.944(3)^\circ$ $V = 1605.6(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 74.96^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3294 / 0 / 244
Gütefaktor basierend auf F^2	1.047
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0371$, $wR_2 = 0.0909$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0446$, $wR_2 = 0.0957$
Restelektronendichte	0.410 / -0.576 eÅ ⁻³

8.2.6.38 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)isonicotinat
 ([Cu(BPI)(C₆H₄NO₂)], 76)



Ligand **1** (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) wird unter Schutzgasatmosphäre in 10 mL trockenem Diethylether suspendiert und nacheinander Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 15 mg, 0.37 mmol, 2.2 Äq.), Isonicotinsäure (21 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) und Kupfer(II)chlorid (22 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit wenigen Tropfen Wasser eventuell übrig gebliebenes Natriumhydrid zerstört, filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Auf eine massenspektrometrische Analyse wurde verzichtet, da das Gegenion dabei nicht detektiert wird.

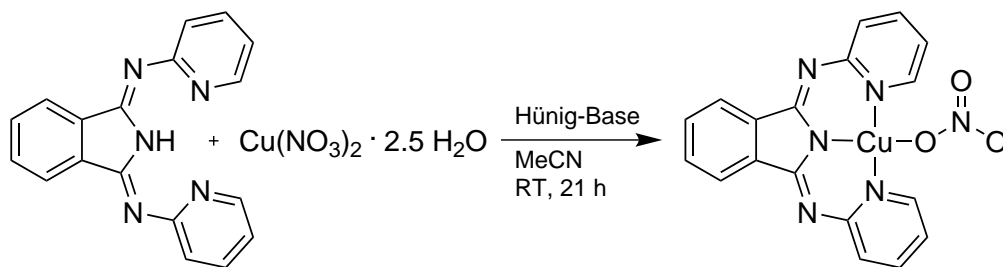
Ausbeute: 62 mg (0.13 mmol, 75%) hellgrüner Feststoff.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 271, 311, 321, 335, 351, 417, 442$ nm. nm.

IR (ATR): $\nu = 1641$ (w), 1632 (w), 1583 (s), 1537 (vs), 1466 (s), 1427 (s), 1410 (s), 1379 (m), 1319 (m), 1306 (m), 1283 (m), 1242 (w), 1211 (m), 1190 (m), 1163 (w), 1101 (m), 1088 (m), 1061 (m), 995 (w), 864 (m), 852 (m), 766 (vs), 741 (m), 712 (s), 683 (vs) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb56bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Hexan
Summenformel:	C ₂₄ H _{19.30} CuN ₆ O _{3.65}
Molekulargewicht:	513.72 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.27° < θ < 27.50°, 34546 Reflexe gemessen, 4951 unabhängige [R _{int} = 0.0362]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.25 x 0.10 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.0716(4)$ Å, $b = 12.1189(6)$ Å, $c = 12.8252(6)$ Å $\alpha = 92.593(4)^\circ$, $\beta = 99.810(4)^\circ$, $\gamma = 93.185(4)^\circ$ $V = 1079.7(1)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 27.50^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4951 / 1 / 333
Gütefaktor basierend auf F ²	1.051
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0286, wR_2 = 0.0676
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0341, wR_2 = 0.0705
Restelektronendichte	0.570 / -0.296 eÅ ⁻³

8.2.6.39 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)nitrat ([Cu(BPI)(NO₃)], 77)

Ligand **1** (100 mg, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) und Kupfer(II)nitrat (79 mg, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) werden in 20 mL Acetonitril suspendiert. Unter starkem Rühren wird Hünig-Base (0.07 mL, 0.40 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 140 g (0.31 mmol, 98%) hellgrüner Feststoff.

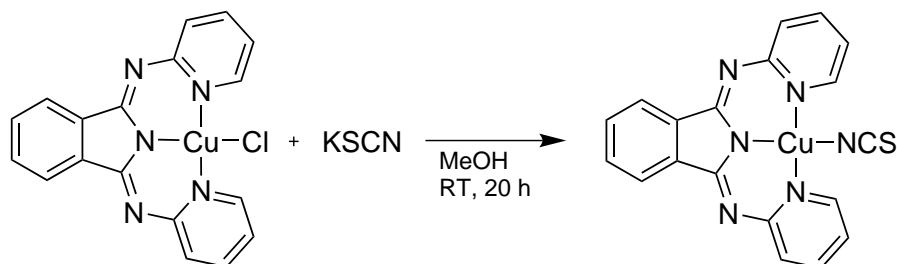
MS (ESI): $m/z = 361.21$ [M-NO₃]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 240, 243, 293, 421, 446$ nm.

Röntgenstrukturanalyse: vk2bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₂ CuN ₆ O ₃
Molekulargewicht:	423.88 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.94° < θ < 75.00°, 19559 Reflexe gemessen, 3321 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0487$]
Temperatur:	100.5(7) K
Kristallgröße:	0.42 x 0.15 x 0.005 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.9688(9)$ Å, $b = 9.4195(8)$ Å, $c = 11.889(2)$ Å $\alpha = 82.793(8)^\circ$, $\beta = 70.74(1)^\circ$, $\gamma = 74.589(9)^\circ$ $V = 811.5(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 75.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3321 / 0 / 253
Gütefaktor basierend auf F^2	1.091
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0870$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.0893$
Restelektronendichte	0.330 / -0.541 eÅ ⁻³

8.2.6.40 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)thiocyanat
([Cu(BPI)(SCN)], 78)



Die Synthese wurde von V. Kuhn im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt. Kupferkomplex **37** (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumthiocyanat (12 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) werden in 40 mL Methanol gelöst und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 mg (0.11 mmol, 87%) grüner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 361.21$ [M-SCN]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 210, 307, 320, 335, 349, 394, 417, 443$ nm.

Röntgenstrukturanalyse: bb97bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₁₉ H ₁₂ CuN ₆ S
Molekulargewicht:	419.95 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.86° < θ < 72.00°, 26524 Reflexe gemessen, 3288 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0577$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.36 x 0.01 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 10.2637(5)$ Å, $b = 22.928(1)$ Å, $c = 7.1831(3)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98.221(5)^\circ$ $V = 1673.0(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 72.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3288 / 0 / 244
Gütefaktor basierend auf F^2	1.061
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0323$, $wR_2 = 0.0829$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0363$, $wR_2 = 0.0855$
Restelektronendichte	0.355 / -0.419 eÅ ⁻³

Röntgenstrukturanalyse: bb2bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$C_{19}H_{16}CuN_6O_2S$
Molekulargewicht:	455.98 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.6725^\circ < \theta < 30.6980^\circ$, 26572 Reflexe gemessen, 4845 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0477$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.48 x 0.25 x 0.20 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.2407(3)$ Å, $b = 8.7817(3)$ Å, $c = 14.6999(5)$ Å $\alpha = 74.933(3)^\circ$, $\beta = 84.499(3)^\circ$, $\gamma = 63.267(4)^\circ$ $V = 917.15(6)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 28.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4845 / 4 / 278
Gütefaktor basierend auf F^2	1.050
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0334$, $wR_2 = 0.0860$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.0902$
Restelektronendichte	0.871 / -0.556 eÅ ⁻³

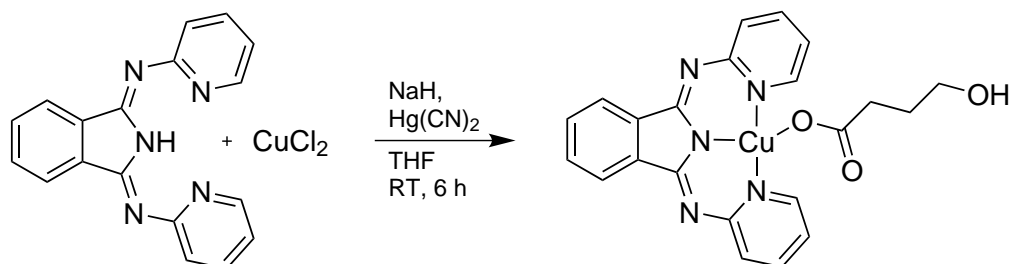
8.2.6.41 (1,3-Bis((4-chlorpyridin-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II)formiat ([Cu(4ClBPI)(CO₂)], 79)

Die Verbindung wurde nicht gezielt hergestellt, sondern ging aus einem Kristallisationsansatz von [Cu(4ClBPI)(Ag(CN)₂)] in DMF hervor. Wenige Kristalle wurden erhalten.

Röntgenstrukturanalyse: bb75bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung von [Cu(BB14a)(Ag(CN) ₂)] bei RT
Summenformel:	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₂ CuN ₅ O ₃
Molekulargewicht:	493.78 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.54° < θ < 30.00°, 118953 Reflexe gemessen, 5416 unabhängige [R _{int} = 0.0542]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.32 x 0.18 x 0.12 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /n, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 7.2406(2) Å, b = 23.6831(5) Å, c = 11.0145(3) Å α = γ = 90°, β = 99.183(2)° V = 1864.56(8) Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis θ = 30.00°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5416 / 0 / 283
Gütefaktor basierend auf F ²	1.071
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0283, wR ₂ = 0.0605
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0361, wR ₂ = 0.0632
Restelektronendichte	0.471 / -0.322 eÅ ⁻³

8.2.6.42 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)(5-hydroxybutyrat)
 ([Cu(BPI)(C₄H₇O₃)], 80)



Die Verbindung wurde nicht gezielt hergestellt, sondern ging aus der im Folgenden beschriebenen Reaktion als unerwartetes Produkt hervor.

Ligand **1** (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) und Kupfer(II)chlorid (22 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in 10 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und nacheinander Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 8 mg, 0.20 mmol, 1.2 Äq.) und Quecksilber(II)cyanid (42 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Nach vollendeter Zugabe fällt ein Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus. Es wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit wenigen Tropfen Wasser eventuell übrig gebliebenes Natriumhydrid zerstört, filtriert und der Filterkuchen am Vakuum getrocknet.

Auf eine massenspektrometrische Analyse wurde verzichtet, weil das Gegenion nicht sichtbar wäre. Für eine Elementaranalyse wurde nicht genug kristallines Material erhalten. Ob die Titelverbindung das Hauptprodukt ist oder ob ein Gemisch vorliegt, kann daher nicht entschieden werden.

Ausbeute: 78 mg grüner Feststoff.

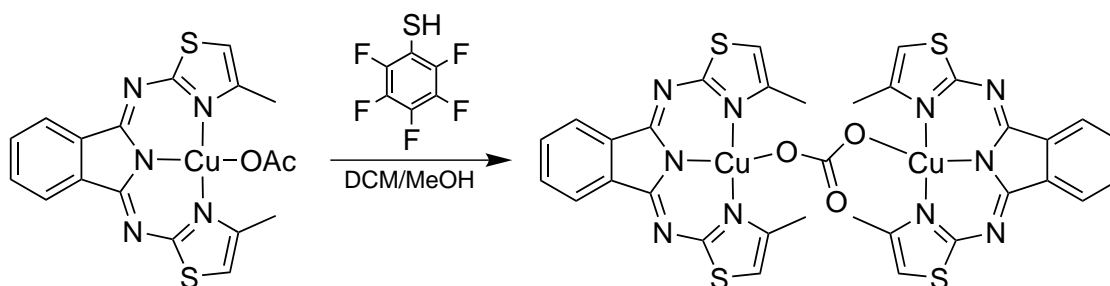
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 311, 321, 335, 351, 420, 442 \text{ nm}$.

IR (ATR): $\nu = 3078 \text{ (w)}, 3045 \text{ (w)}, 3020 \text{ (w)}, 1645 \text{ (w)}, 1583 \text{ (s)}, 1535 \text{ (s)}, 1466 \text{ (vs)}, 1433 \text{ (s)}, 1377 \text{ (s)}, 1321 \text{ (m)}, 1302 \text{ (m)}, 1283 \text{ (s)}, 1244 \text{ (m)}, 1194 \text{ (m)}, 1157 \text{ (m)}, 1099 \text{ (s)}, 1011 \text{ (m)}, 906 \text{ (w)}, 870 \text{ (w)}, 852 \text{ (w)}, 766 \text{ (vs)}, 741 \text{ (m)}, 704 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse: bb31bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine Lösung in DCM/MeOH 1:1
Summenformel:	C ₂₂ H ₁₉ CuN ₅ O ₃
Molekulargewicht:	464.96 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184), 3.88° < θ < 76.06°, 54763 Reflexe gemessen, 4024 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0931$]
Temperatur:	113(2) K
Kristallgröße:	0.39 x 0.07 x 0.002 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pbca</i> , $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 20.671(1) \text{ \AA}$, $b = 8.2007(4) \text{ \AA}$, $c = 22.7907(8) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 3863.3(3) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 76.06^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4024 / 0 / 295
Gütefaktor basierend auf F^2	1.046
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0452$, $wR_2 = 0.1169$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0524$, $wR_2 = 0.1229$
Restelektronendichte	0.442 / -0.641 eÅ ⁻³

8.2.6.43 Di((1,3-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)kupfer(II))carbonat
 $[(\text{Cu}(\text{4MeBTI}))_2(\text{CO}_3)]$, 81

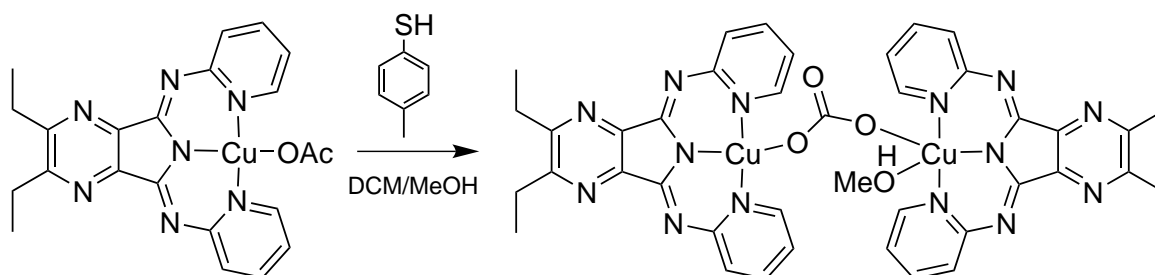


Die Verbindung entstand aus einem Kristallisationsansatz aus den Lösungen aus den UV/Vis-Experimenten zur Koordination von Thiophenolaten an Kupferkomplexe (Abschn. 3.1.1.2, S. 54ff.).

Röntgenstrukturanalyse: bb121bb

Kristallisation:	Verdampfen eines Gemischs aus BB75Cu in DCM und Natrium-pentafluorothiophenolat in MeOH bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_4$
Molekulargewicht:	881.96 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073), $2.33^\circ < \theta < 27.00^\circ$, 81289 Reflexe gemessen, 7583 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0602$]
Temperatur:	100(2) K
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 10.7136(5) \text{ \AA}$, $b = 13.0787(6) \text{ \AA}$, $c = 14.4384(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.959(5)^\circ$, $\beta = 104.075(5)^\circ$, $\gamma = 96.894(4)^\circ$ $V = 1737.8(2) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7583 / 3 / 488
Gütefaktor basierend auf F^2	1.222
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0593$, $wR_2 = 0.1138$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0694$, $wR_2 = 0.1172$
Restelektronendichte	1.166 / -1.020 e\AA^{-3}

8.2.6.44 Di((2,3-diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II))carbonat $[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et})))_2(\text{CO}_3)]$, 82

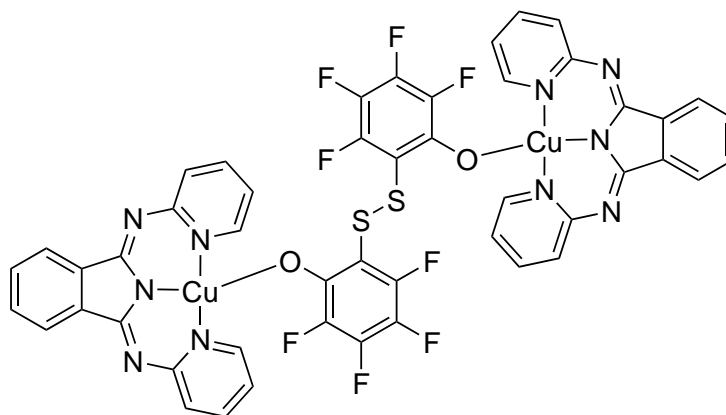


Die Verbindung entstand aus einem Kristallisationsansatz aus den Lösungen aus den UV/Vis-Experimenten zur Koordination von Thiophenolaten an Kupferkomplexe (Abschn. 3.1.1.2, S. 54ff.).

Röntgenstrukturanalyse: bb122bb

Kristallisation:	Verdampfen eines Gemischs aus BB189Cu in DCM und Natrium(4-methylthiophenolat) in MeOH bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_4$
Molekulargewicht:	931.96 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073), $2.17^\circ < \theta < 27.00^\circ$, 9688 Reflexe gemessen, 9688 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0095$]
Temperatur:	100(2) K
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 10.6424(6) \text{ \AA}$, $b = 14.6541(8) \text{ \AA}$, $c = 14.8933(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 98.893(4)^\circ$, $\beta = 96.163(4)^\circ$, $\gamma = 101.957(5)^\circ$ $V = 2221.5(2) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9688 / 0 / 573
Gütefaktor basierend auf F^2	1.051
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0473$, $wR_2 = 0.1010$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0658$, $wR_2 = 0.1074$
Restelektronendichte	0.478 / -0.428 e\AA^{-3}

8.2.6.45 Di((1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II))(6,6'-disulfandiyl-bis(2,3,4,5-tetrafluorphenolat)) ($[(\text{Cu}(\text{BPI}))_2(\text{C}_{12}\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2)]$, 83)



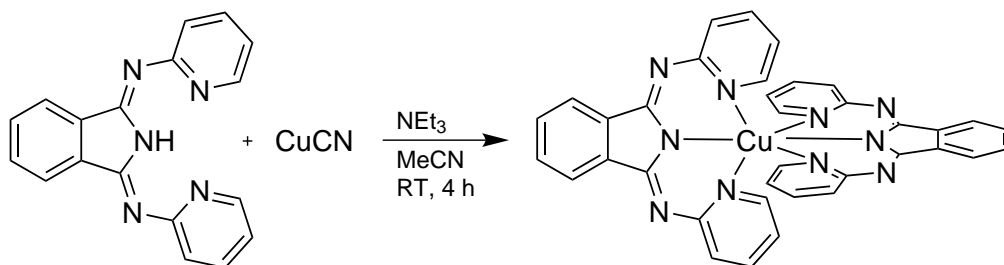
Die Verbindung entstand aus einem Kristallisationsansatz aus den Lösungen aus den UV/Vis-Experimenten zur Koordination von Thiophenolaten an Kupferkomplexe (Abschn. 3.1.1.2, S. 54ff.). Die Ausgangsverbindungen sind $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{OAc})]$ (**36**) und Natriumpentafluorthiophenolat.

Röntgenstrukturanalyse: bb115bb

Die postulierte Substitution von Fluorid gegen Hydroxid am Aromaten (S. 72) ergab sich aus dem Vergleich der entsprechenden Strukturverfeinerungen. Mit Hydroxid sind geringere Standardabweichungen der Bindungslängen sowie geringere R_1 - und wR_2 -Werte zu beobachten. Wird der Besetzungsfaktor des betroffenen Atoms freigesetzt, zeigt sich bei Zuordnung als Sauerstoffatom ein Wert von annähernd 1 (1.031(6) bzw. 1.062(6)), während der Wert bei Zuordnung als Fluoratom auf 0.856(5) bzw. 0.883(5) sinkt.

Kristallisation:	Verdampfen eines Gemischs aus BB2Cu in DCM und Natriumpentafluorthiophenolat in MeOH bei RT
Summenformel:	C ₄₈ H ₂₄ Cu ₂ F ₈ N ₁₀ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	1115.97 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073), 2.17° < θ < 30.00°, 177591 Reflexe gemessen, 12380 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0630$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.25 x 0.18 x 0.09 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 15.8442(4) \text{ \AA}$, $b = 18.5943(4) \text{ \AA}$, $c = 14.4551(4) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.036(2)^\circ$ $V = 4256.0(2) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 30.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	12380 / 0 / 651
Gütefaktor basierend auf F^2	1.051
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0421$, $wR_2 = 0.0921$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0608$, $wR_2 = 0.0994$
Restelektronendichte	0.825 / -0.645 e \AA^{-3}

8.2.6.46 (Di(1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolato))kupfer(II) ([Cu(BPI)₂], 84)



Die Verbindung ist literaturbekannt.^[74]

Ligand **1** (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert, 3 Tropfen Triethylamin und dann Kupfer(I)cyanid (15 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über einen Rundfilter filtriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und der Filterkuchen aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkelgelber Feststoff.

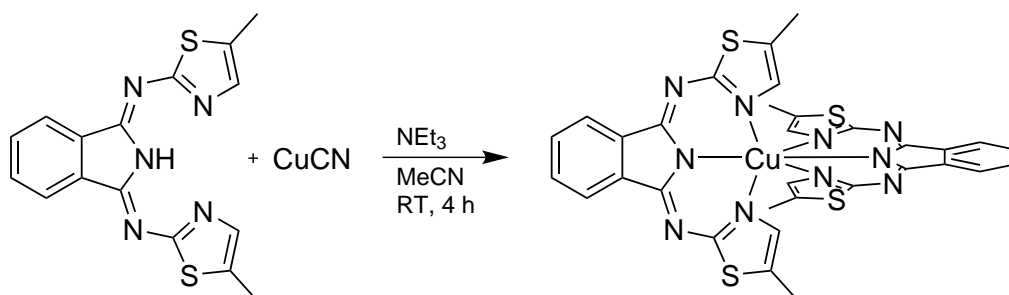
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 274, 296, 312, 322, 335, 366, 388, 400, 411, 442 \text{ nm}$.

IR (ATR): $\nu = 3032 \text{ (w)}, 1628 \text{ (w)}, 1566 \text{ (s)}, 1522 \text{ (vs)}, 1454 \text{ (vs)}, 1427 \text{ (s)}, 1360 \text{ (m)}, 1310 \text{ (m)}, 1286 \text{ (m)}, 1269 \text{ (s)}, 1246 \text{ (m)}, 1182 \text{ (s)}, 1151 \text{ (m)}, 1084 \text{ (m)}, 1061 \text{ (vs)}, 999 \text{ (s)}, 951 \text{ (w)}, 899 \text{ (w)}, 876 \text{ (w)}, 771 \text{ (vs)}, 710 \text{ (vs)}, 692 \text{ (s)}, 635 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse: bb48bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₃₇ H ₂₆ Cl ₂ CuN ₁₀
Molekulargewicht:	745.12 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 4.94° < θ < 75.86°, 56205 Reflexe gemessen, 3340 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0332$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.11 x 0.10 x 0.08 mm ³
Raumgruppe:	trigonal, $P3_221$, $Z = 3$
Zellkonstanten:	$a = b = 10.3373(3)$ Å, $c = 26.0177(8)$ Å $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ $V = 2407.8(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 75.86^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3340 / 0 / 227
Gütefaktor basierend auf F^2	1.084
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0217$, $wR_2 = 0.0575$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0217$, $wR_2 = 0.0575$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.01(2)
Restelektronendichte	0.204 / -0.364 eÅ ⁻³

8.2.6.47 (Di(1,3-bis((5-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino))kupfer(II)
 ([Cu(5MeBTI)₂], 85)



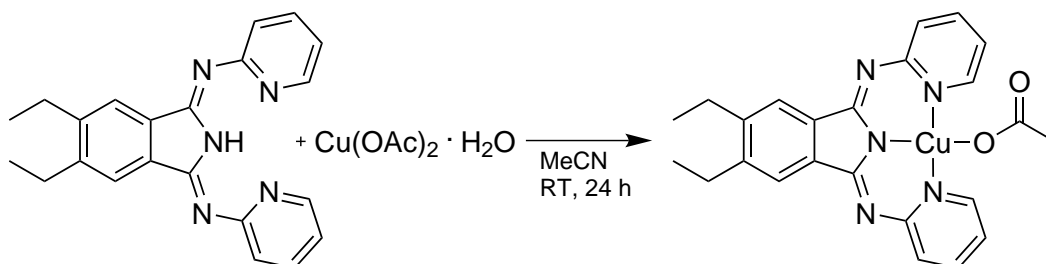
Ligand **20** (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert, 5 Tropfen Triethylamin und dann Kupfer(I)cyanid (13 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.) werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch nimmt eine orange Farbe an. Es wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert und der Filterkuchen aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: Einzelne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb51bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Hexan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₃₂ H ₂₄ CuN ₁₀ S ₄
Molekulargewicht:	740.39 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.31° < θ < 30.00°, 120949 Reflexe gemessen, 9194 unabhängige [R _{int} = 0.0567]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.31 x 0.17 x 0.07 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /n, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 18.0677(6) Å, b = 10.3397(2) Å, c = 18.7973(6) Å α = γ = 90°, β = 115.705(4)° V = 3164.1(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis θ = 30.00°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9194 / 0 / 428
Gütefaktor basierend auf F ²	1.033
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0336, wR ₂ = 0.0700
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0500, wR ₂ = 0.0754
Restelektronendichte	0.464 / -0.375 eÅ ⁻³

8.2.6.48 (5,6-Diethyl-1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)acetat
 ([Cu(BPI(Et))(OAc)], 120)



Die Synthese wurde von *N. A. Engel* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

Ligand **132** (100 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) wird in 20 mL Acetonitril suspendiert und Kupfer(II)acetat Monohydrat (56 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: 64 mg (0.13 mmol, 48%) dunkelgrüner Feststoff.

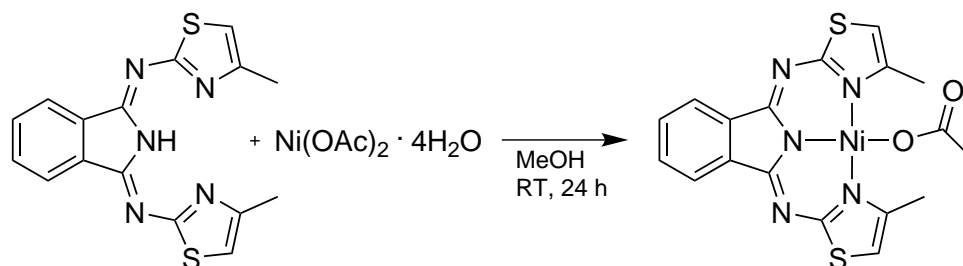
MS (ESI): $m/z = 419$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 292, 309, 422, 448$ nm.

Röntgenstrukturanalyse: bb85bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C _{24.87} H _{24.75} Cl _{1.75} CuN ₅ O ₂
Molekulargewicht:	551.25 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.238° < θ < 29.856°, 95612 Reflexe gemessen, 13096 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0453$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.40 x 0.16 x 0.13 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, $Pca2_1$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 28.5277(4)$ Å, $b = 19.2018(3)$ Å, $c = 8.9362(1)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 4895.1(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 25.242^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	13096 / 1 / 640
Gütefaktor basierend auf F^2	1.026
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.1118$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0607$, $wR_2 = 0.1213$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	0.13(2)
Restelektronendichte	1.540 / -0.614 eÅ ⁻³

8.2.7 Nickelkomplexe

8.2.7.1 (1,3-Bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolato)nickel(II)acetat
([Ni(4MeBTI)(OAc)], 86)

Ligand **21** (100 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Methanol suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (73 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 96 mg (0.21 mmol, 73%) kristalliner Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 396.10$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 366, 388, 453$ nm.

UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\max} = 351, 366, 385, 430, 457, 490$ nm.

UV/Vis (Aceton): $\lambda_{\max} = 351, 366, 440, 467, 500$ nm.

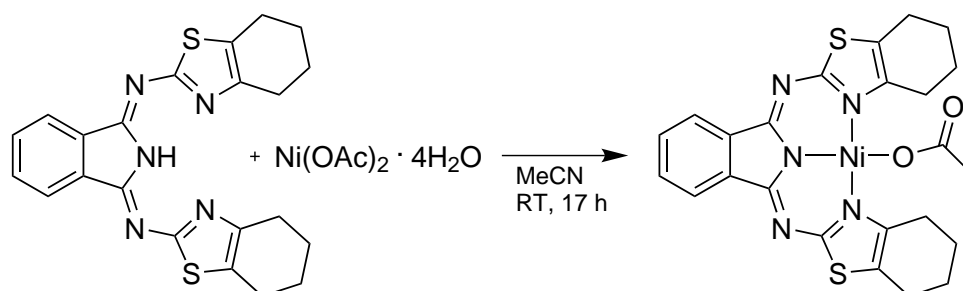
IR (ATR): $\nu = 3099$ (w), 1595 (m), 1497 (vs), 1420 (m), 1381 (m), 1296 (m), 1232 (m), 1209 (m), 1192 (m), 1103 (s), 1072 (m), 910 (w), 866 (m), 812 (w), 716 (s), 674 (m), 640 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 2 H₂O + 1 CH₂Cl₂: C 39.54, H 3.67, N 12.13; gef.: C 38.78, H 3.88, N 11.68.

Röntgenstrukturanalyse: bb10bb

Kristallisation:	Diffusion von MeOH in eine DCM-Lösung
Summenformel:	$C_{20}H_{22}Cl_{2.50}N_5NiO_4S_2$
Molekulargewicht:	607.88 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.49^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 39166 Reflexe gemessen, 6741 unabhängige [$R_{int} = 0.0493$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.42 x 0.10 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.8838(5)$ Å, $b = 11.6378(6)$ Å, $c = 14.5820(7)$ Å $\alpha = 78.867(4)^\circ$, $\beta = 76.292(5)^\circ$, $\gamma = 83.223(5)^\circ$ $V = 1271.7(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6741 / 0 / 333
Gütefaktor basierend auf F^2	1.037
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0357$, $wR_2 = 0.0757$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0511$, $wR_2 = 0.0814$
Restelektronendichte	0.981 / -0.396 eÅ ⁻³

8.2.7.2 (1,3-Bis((4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)isoindolino)-nickel(II)acetat ([Ni(CyBTI)(OAc)], 87)



Ligand **25** (20 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äq.) wird in 2 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (24 mg, 0.10 mmol, 2.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Es konnte nicht genug kristallines Material für eine Elementaranalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 26 mg (0.05 mmol, 99%) roter Feststoff.

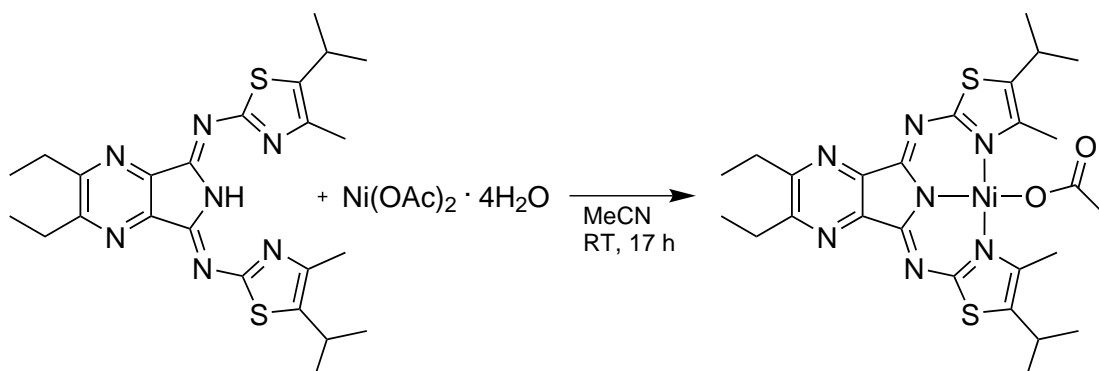
MS (ESI): $m/z = 475.98$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 380, 402, 478$ nm.

UV/Vis (MeOH): $\lambda = 238, 302, 363, 378, 399, 444, 474, 509$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2930$ (w), 2280 (w), 2160 (w), 2027 (w), 1977 (w), 1551 (s), 1524 (vs), 1454 (s), 1414 (s), 1346 (m), 1317 (w), 1288 (m), 1252 (m), 1188 (m), 1097 (s), 1063 (s), 924 (w), 810 (w), 716 (m), 677 (m), 621 (w) cm⁻¹.

8.2.7.3 (2,3-Diethyl-5,7-bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo-[3,4-b]pyrazinato)nickel(II)acetat ([Ni(4Me5iPrBTP(Et))(OAc)], 88)



Ligand **33** (30 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) wird in 3 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (17 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 29 mg (0.05 mmol, 77%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 597.23$ $[M+H]^+$, 538.14 $[M-OAc]^+$, 1134.98 $[2M-OAc]^+$.

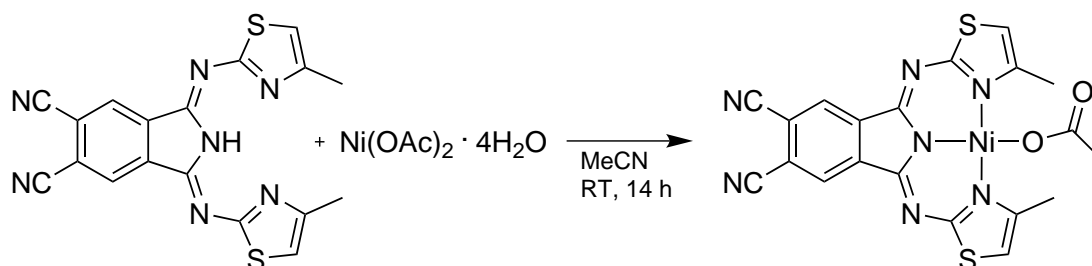
UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 362, 488$ nm.

UV/Vis (MeOH): $\lambda_{max} = 352, 451, 482, 518$ nm.

UV/Vis (Aceton): $\lambda_{max} = 355, 461, 489, 527$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2962$ (w), 2932 (w), 2872 (w), 1678 (w), 1618 (w), 1539 (vs, br), 1450 (m), 1427 (m), 1375 (m), 1325 (w), 1294 (m), 1248 (m), 1186 (vs), 1140 (s), 1065 (w), 1038 (s), 947 (w), 874 (m), 733 (w), 681 (m), 669 (m) cm^{-1} .

8.2.7.4 (5,6-Dicyano-1,3-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)nickel(II)acetat ([Ni(4MeBTI(CN))(OAc)], 89)



Ligand **26** (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (32 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

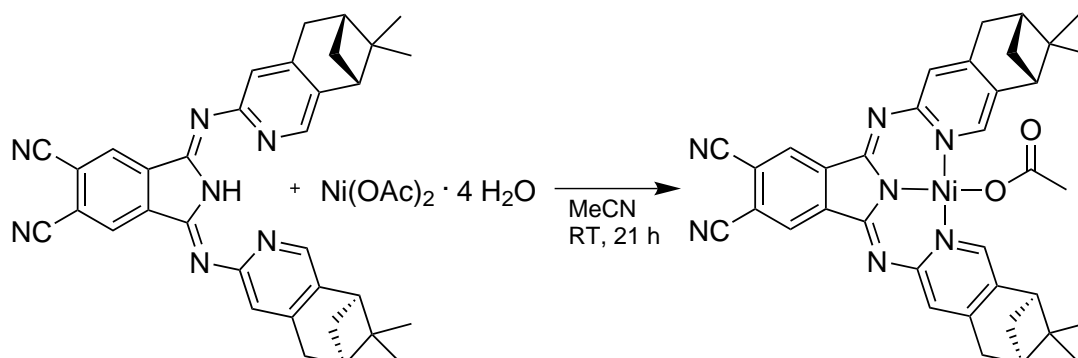
Ausbeute: 43 mg (84 μ mol, 65%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 446.04$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 388, 500$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3080$ (w), 2928 (w), 2233 (w), 1618 (w), 1541 (vs), 1466 (s), 1423 (m), 1369 (w), 1294 (w), 1240 (w), 1207 (s), 1184 (s), 1130 (s), 1016 (m), 937 (w), 874 (m), 783 (w), 729 (m), 679 (m), 629 (w) cm⁻¹.

8.2.7.5 (5,6-Dicyano-1,3-bis((6*R*,8*R*)-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoiso-chinolin-3-ylimino)isoindolato)nickel(II)acetat ([Ni(myrbPI(CN))(OAc)], 90)



Ligand **9** (50 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) wird in 4 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (23 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 35 mg (53 μmol , 58%) dunkelroter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 653.89 [\text{M}+\text{H}]^+$, 594.47 $[\text{M}-\text{OAc}]^+$.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda = 309, 355, 506 \text{ nm}$.

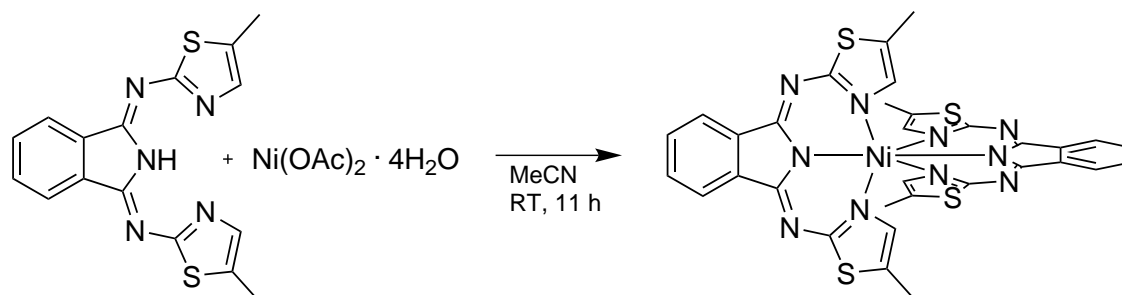
UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 336, 468, 500 \text{ nm}$.

UV/Vis (Aceton): $\lambda_{\text{max}} = 343, 477, 505 \text{ nm}$.

IR (ATR): $\nu = 2930 \text{ (w)}, 2914 \text{ (w)}, 2230 \text{ (w)}, 2158 \text{ (w)}, 1636 \text{ (m)}, 1585 \text{ (vs)}, 1479 \text{ (vs)}, 1425 \text{ (m)}, 1362 \text{ (s)}, 1311 \text{ (vs)}, 1288 \text{ (m)}, 1230 \text{ (w)}, 1182 \text{ (s)}, 1115 \text{ (m)}, 1045 \text{ (w)}, 943 \text{ (w)}, 924 \text{ (w)}, 868 \text{ (w)}, 843 \text{ (w)}, 758 \text{ (w)}, 716 \text{ (w)}, 692 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: ber. + 1.65 H_2O : C 63.20, H 5.35, N 14.33; gef.: C 62.99, H 5.09, N 14.50.

8.2.7.6 (Di(1,3-bis((5-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato))nickel(II) ([Ni(5MeBTI)₂], 91)



Ligand **20** (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) wird in 12 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (37 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 11 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 53 mg (0.07 mmol, 49%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 735.04 [M+H]^+$, $757.07 [M+Na]^+$.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 244, 320, 357, 392, 444, 474, 509$ nm.

UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\max} = 243, 300, 354, 390, 439, 468, 502$ nm.

UV/Vis (Aceton): $\lambda_{\max} = 354, 389, 441, 470, 504$ nm.

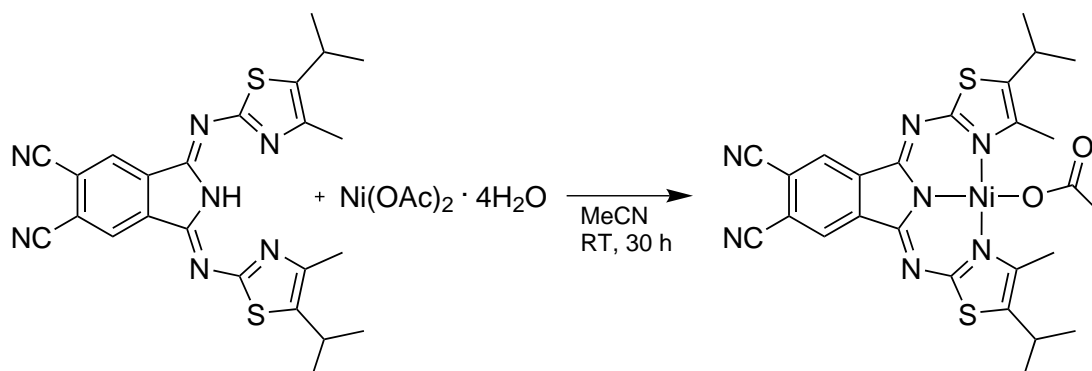
IR (ATR): $\nu = 2916$ (w), 2853 (w), 1597 (m), 1506 (vs), 1466 (s), 1414 (m), 1367 (m), 1286 (s), 1236 (m), 1215 (w), 1190 (s), 1171 (s), 1092 (vs), 1057 (vs), 986 (m), 903 (m), 831 (m), 812 (m), 770 (m), 716 (s), 683 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. + 4.1 CH₂Cl₂ + 0.4 C₇H₁₆: C 41.56, H 3.50, N 12.46; gef.: C 41.17, H 3.84, N 12.82.

Röntgenstrukturanalyse: bb24bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₃₃ H ₂₈ N ₁₀ NiOS ₄
Molekulargewicht:	767.60 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 4.38° < θ < 75.84°, 3744 Reflexe gemessen, 3744 unabhängige
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.28 x 0.04 x 0.03 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, C2/c, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 12.8332(5) Å, b = 16.3259(6) Å, c = 17.2296(6) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.213(3)^\circ$ V=3607.1(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 75.84^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3744 / 2 / 232
Gütefaktor basierend auf F ²	1.218
R-Werte für [I>2 σ (I)]	R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.1089
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0529, wR ₂ = 0.1119
Restelektronendichte	0.949 / -0.481 eÅ ⁻³

8.2.7.7 (5,6-Dicyano-1,3-bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)-nickel(II)acetat ([Ni(4Me5iPrBTI(CN))(OAc)], 92)



Ligand **27** (100 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) wird in 10 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (53 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben, wobei sich die rote Suspension innerhalb kurzer Zeit dunkelrot färbt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 105 mg (0.18 mmol, 84%) dunkelroter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 530.16$ [M-OAc]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 238, 273, 408, 521$ nm.

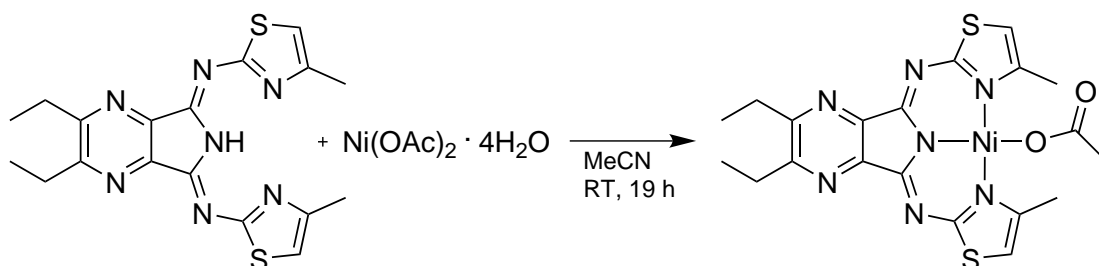
IR (ATR): $\nu = 2962$ (w), 2932 (w), 2870 (w), 2231 (w), 2160 (w), 2021 (w, br), 1618 (w), 1547 (vs), 1447 (m), 1423 (m), 1364 (w), 1317 (w), 1244 (m), 1184 (s), 1126 (s), 1068 (w), 1009 (s), 908 (m), 856 (m), 723 (m), 658 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber.: C 52.90, H 4.27, N 16.61; gef.: C 52.44, H 4.33, N 16.49.

Röntgenstrukturanalyse: bb3bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei RT
Summenformel:	$C_{26}H_{25}N_7NiO_2S_2$
Molekulargewicht:	590.36 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.23^\circ < \theta < 26.99^\circ$, 5463 Reflexe gemessen, 5463 unabhängige
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.40 x 0.25 x 0.22 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/m$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 6.5476(2)$ Å, $b = 19.1483(5)$ Å, $c = 10.5669(3)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.684(3)^\circ$ $V = 1301.86(6)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 26.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5463 / 0 / 186
Gütefaktor basierend auf F^2	1.085
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0337$, $wR_2 = 0.0787$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0444$, $wR_2 = 0.0833$
Restelektronendichte	0.600 / -0.489 eÅ ⁻³

8.2.7.8 (2,3-Diethyl-5,7-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)nickel(II)acetat ([Ni(4MeBTP(Et))(OAc)], 93)



Ligand **32** (80 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) wird in 20 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (50 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 86 mg (0.17 mmol, 83%) roter Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 454.27$ [M-OAc]⁺.

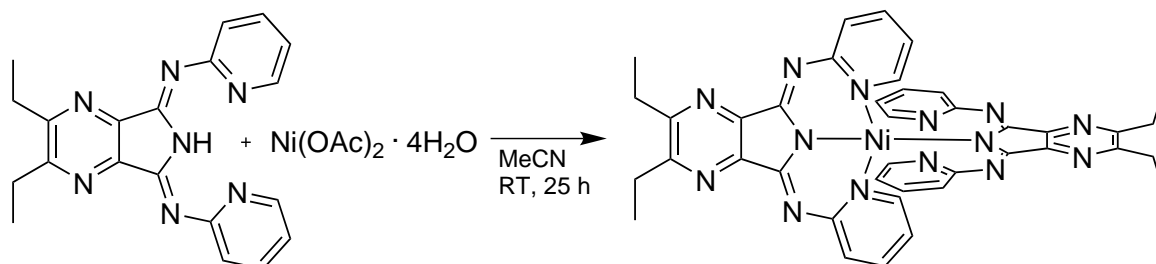
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 299, 352, 474$ nm.

Elementaranalyse: ber. + 2.3 H₂O: C 43.23, H 4.64, N 17.64; gef.: C 43.17, H 4.46, N 17.48.

Röntgenstrukturanalyse: bb94bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₀ H ₂₅ N ₇ NiO ₄ S ₂
Molekulargewicht:	550.30 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.40° < θ < 27.00°, 27684 Reflexe gemessen, 5157 unabhängige [R _{int} = 0.0570]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.28 x 0.23 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , <i>Z</i> = 4
Zellkonstanten:	<i>a</i> = 12.3389(7) Å, <i>b</i> = 20.6074(8) Å, <i>c</i> = 9.8227(5) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108.732(6)^\circ$ <i>V</i> = 2365.3(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5157 / 0 / 328
Gütefaktor basierend auf <i>F</i> ²	1.059
R-Werte für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0396, <i>w</i> R ₂ = 0.0733
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0606, <i>w</i> R ₂ = 0.0807
Restelektronendichte	0.496 / -0.305 eÅ ⁻³

8.2.7.9 (Bis(2,3-diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato))-nickel(II) ([Ni(BPP(Et))₂], 94)



Ligand **16** (50 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) wird in 5 mL Acetonitril suspendiert und Nickel(II)acetat Tetrahydrat (35 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen mit Acetonitril gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Einzelne gelbbraune Kristalle.

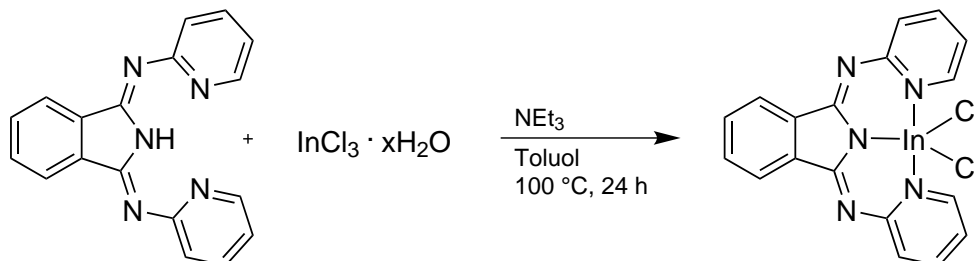
MS (ESI): $m/z = 414.23$ [M-BPP(Et)]⁺, 793.32 [M+Na]⁺.

Röntgenstrukturanalyse: bb7bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung bei 8 °C
Summenformel:	C ₄₁ H ₃₈ Cl ₂ N ₁₄ Ni
Molekulargewicht:	856.46 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.20° < θ < 29.00°, 11288 Reflexe gemessen, 11288 unabhängige
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.20 x 0.12 x 0.08 mm ³
Raumgruppe:	triklin, <i>P</i> 1̄, <i>Z</i> = 2
Zellkonstanten:	<i>a</i> = 13.004(5) Å, <i>b</i> = 13.401(5) Å, <i>c</i> = 13.813(5) Å <i>α</i> = 117.374(5)°, <i>β</i> = 92.263(5)°, <i>γ</i> = 93.500(5)° <i>V</i> = 2127(2) Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis θ = 29.00°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	11288 / 0 / 523
Gütefaktor basierend auf <i>F</i> ²	1.049
R-Werte für [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0413, <i>wR</i> ₂ = 0.0958
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0586, <i>wR</i> ₂ = 0.1025
Restelektronendichte	0.445 / -0.369 eÅ ⁻³

8.2.8 Indiumkomplexe

8.2.8.1 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)indium(III)dichlorid ([In(BPI)Cl₂], 95)



Die Verbindung ist literaturbekannt.^[95]

Ligand 1 (50 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtrichlorid Hydrat (47 mg, ca. 0.17 mmol, ca. 1.0 Äq., berechnet mit 3 Äq. H₂O) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 10 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Ölbad langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gelbe Produkt fällt als kristalliner oder amorpher Feststoff unterschiedlicher Zusammensetzung an (siehe Abschn. 3.2.2). Es wird abdekantiert oder filtriert, mit Toluol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 59 mg gelber Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 448.05$ [M-Cl]⁺, 484.02 [M+H]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.80$ -8.75 (m, 2H, H^{py}), 8.03-8.00 (m, 2H, Hⁱⁱ), 7.99-7.90 (m, 2H, H^{py}), 7.65-7.61 (m, 4H, Hⁱⁱ + H^{py}), 7.33-7.28 (m, 2H, H^{py}), 3.09 (q, 12H, $J = 7.3$ Hz, N-(CH₂-CH₃)₃), 1.38 (t, 18H, $J = 7.3$ Hz, N-(CH₂-CH₃)₃) ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 283, 309, 323, 338, 355, 388, 411, 424, 438$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3054$ (w, br), 1642 (m), 1596 (w), 1572 (vs), 1547 (m), 1526 (vs), 1463 (vs), 1424 (vs), 1386 (m), 1372 (m), 1314 (m), 1295 (m), 1276 (s), 1236 (m), 1204 (m), 1180 (s), 1148 (s), 1095 (s), 1070 (vs), 1005 (s), 892 (m), 839 (w), 796 (m), 783 (vs), 709 (s), 692 (m), 641 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. für [In(BPI)Cl₃][HNEt₃] · 1.05 H₂O: C 45.07, H 4.59, N 13.14; gef.: C 45.48, H 4.81, N 12.69.

Röntgenstrukturanalyse: „BB-42“ (in Kanada gemessen) (95a)

Kristallisation: Langsames Abkühlen des Reaktionsgemischs auf RT

Summenformel: C₁₈H₁₂Cl₂InN₅

Molekulargewicht: 484.05 g/mol

Messung: Mo-Strahlung (0.71073 Å), $1.77^\circ < \theta < 30.67^\circ$,
20616 Reflexe gemessen, 5494 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0168$]

Temperatur: 296(2) K

Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.883(5) \text{ \AA}$, $b = 9.185(5) \text{ \AA}$, $c = 11.975(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 83.083(5)^\circ$, $\beta = 74.584(5)^\circ$, $\gamma = 71.007(5)^\circ$ $V = 890.0(8) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 30.67^\circ$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5494 / 0 / 235
Gütefaktor basierend auf F^2	1.076
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0208$, $wR_2 = 0.0544$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0557$
Restelektronendichte	0.550 / -0.481 e\AA^{-3}

Röntgenstrukturanalyse: „BB-50“ (in Kanada gemessen) (95b)

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH 1:1 bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{InN}_5\text{O}_2$
Molekulargewicht:	531.09 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 \AA), $1.69^\circ < \theta < 26.36^\circ$, 12221 Reflexe gemessen, 4119 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0336$]
Temperatur:	296(2) K
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.3806(3) \text{ \AA}$, $b = 11.6965(5) \text{ \AA}$, $c = 12.3959(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.893(3)^\circ$, $\beta = 85.184(3)^\circ$, $\gamma = 77.955(3)^\circ$ $V = 1018.53(7) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	98.7% bis $\theta = 26.36^\circ$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4119 / 89 / 275
Gütefaktor basierend auf F^2	0.835
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0366$, $wR_2 = 0.1062$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0479$, $wR_2 = 0.1145$
Restelektronendichte	1.002 / -0.510 e\AA^{-3}

Röntgenstrukturanalyse: „BB-45“ (in Kanada gemessen) (95c)

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH 1:1 bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{InN}_5\text{O}_2$
Molekulargewicht:	531.09 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 \AA), $1.69^\circ < \theta < 26.37^\circ$, 28856 Reflexe gemessen, 4245 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0321$]
Temperatur:	296(2) K

Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 12.2101(6) \text{ \AA}$, $b = 7.7258(4) \text{ \AA}$, $c = 22.255(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98.548(3)^\circ$ $V = 2076.0(2) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 26.37^\circ$
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4245 / 89 / 263
Gütefaktor basierend auf F^2	0.843
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0353$, $wR_2 = 0.1033$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0494$, $wR_2 = 0.1132$
Restelektronendichte	$0.895 / -0.502 \text{ e\AA}^{-3}$

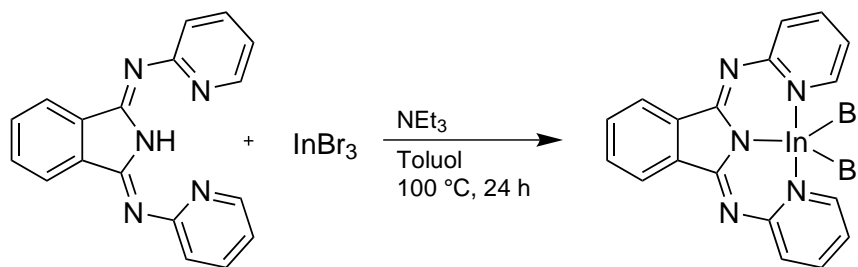
Röntgenstrukturanalyse: bb68bb (95d)

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH (1:1) bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{InN}_6\text{O}$
Molekulargewicht:	543.12 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 \AA), $2.62^\circ < \theta < 30.00^\circ$, 36175 Reflexe gemessen, 5886 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0341$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	$0.42 \times 0.17 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 6.8933(4) \text{ \AA}$, $b = 11.7223(6) \text{ \AA}$, $c = 13.1023(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.304(4)^\circ$, $\beta = 97.412(4)^\circ$, $\gamma = 92.590(4)^\circ$ $V = 1026.81(9) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5886 / 0 / 280
Gütefaktor basierend auf F^2	1.067
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0205$, $wR_2 = 0.0425$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0241$, $wR_2 = 0.0443$
Restelektronendichte	$0.447 / -0.339 \text{ e\AA}^{-3}$

Röntgenstrukturanalyse: „BB-37“ (in Kanada gemessen) (95e)

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung mit <i>n</i> -Heptan
Summenformel:	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₃ InN ₆
Molekulargewicht:	621.69 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.00° < θ < 26.37°, 31904 Reflexe gemessen, 5370 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0273$]
Temperatur:	296(2) K
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.7524(8)$ Å, $b = 10.943(1)$ Å, $c = 15.332(2)$ Å $\alpha = 81.708(2)^\circ$, $\beta = 74.111(2)^\circ$, $\gamma = 69.024(2)^\circ$ $V = 1317.0(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 26.37^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5370 / 100 / 314
Gütefaktor basierend auf F^2	1.052
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0213$, $wR_2 = 0.0505$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0255$, $wR_2 = 0.0520$
Restelektronendichte	0.342 / -0.191 eÅ ⁻³

8.2.8.2 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)indium(III)dibromid ([In(BPI)Br₂], 96)



Ligand **1** (60 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtribromid (71 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 12 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Ölbad langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei gelbe Kristalle der Zusammensetzung [In(BPI)Br₂] wachsen. Es wird abdekantiert, die Kristalle mit Toluol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet, da die Zusammensetzung der Verbindung nicht einheitlich ist (siehe Kristallstrukturen).

Ausbeute: 45 mg (0.08 mmol, 39%) gelbe blockförmige Kristalle.

MS (ESI): $m/z = 491.98$ [M-Br]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.74$ -8.69 (m, 2H, H^{py}), 8.05-8.00 (m, 2H, Hⁱⁱ), 7.99-7.89 (m, 2H, H^{py}), 7.67-7.62 (m, 2H, Hⁱⁱ), 7.63-7.58 (m, 2H, H^{py}), 7.38-7.28 (m, 2H, H^{py}), 3.13 (q, 12H, $J = 7.3$ Hz, N-(CH₂-CH₃)₃), 1.45 (t, 18H, $J = 7.3$ Hz, N-(CH₂-CH₃)₃) ppm.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 284, 310, 324, 339, 356, 390, 413, 426, 439$ nm.

IR (ATR): $\nu = 2364$ (w), 1645 (s), 1579 (vs), 1540 (vs), 1467 (vs), 1431 (vs), 1360 (m), 1315 (m), 1292 (m), 1274 (s), 1237 (m), 1187 (s), 1148 (m), 1094 (m), 1079 (m), 1063 (s), 1008 (m), 782 (m), 708 (w), 693 (w) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb90bb (96a)

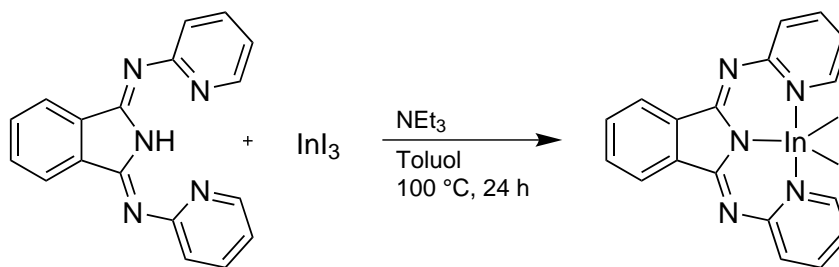
Kristallisation:	Langsames Abkühlen des Reaktionsgemischs auf RT
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₂ Br ₂ InN ₅
Molekulargewicht:	572.97 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.39° < θ < 29.00°, 45571 Reflexe gemessen, 4669 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0442$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.34 x 0.23 x 0.22 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.8672(5)$ Å, $b = 9.0976(5)$ Å, $c = 12.1154(6)$ Å $\alpha = 82.837(4)^\circ$, $\beta = 74.236(4)^\circ$, $\gamma = 69.607(5)^\circ$ $V = 881.15(8)$ Å ³

Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4669 / 0 / 235
Gütefaktor basierend auf F^2	1.073
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0200$, $wR_2 = 0.0422$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0432$
Restelektronendichte	0.509 / -0.454 eÅ ⁻³

Röntgenstrukturanalyse: bb91bb (96b)

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH (1:1) bei RT
Summenformel:	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ Cl ₂ InN ₅ O
Molekulargewicht:	689.93 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.45^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 82359 Reflexe gemessen, 6094 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0669$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.29 x 0.07 x 0.07 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 11.0208(5)$ Å, $b = 27.6038(9)$ Å, $c = 7.9935(4)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.364(5)^\circ$ $V = 2294.2(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6094 / 0 / 285
Gütefaktor basierend auf F^2	1.086
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0283$, $wR_2 = 0.0504$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0362$, $wR_2 = 0.0523$
Restelektronendichte	0.496 / -0.679 eÅ ⁻³

8.2.8.3 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)indium(III)diiodid ([In(BPI)₂]₂), 97)



Ligand **1** (60 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtriiodid (99 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 12 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Ölbad langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei gelbe Kristalle der Zusammensetzung [(BPI)InI₂] wachsen. Es wird abdekantiert, die Kristalle mit Toluol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet, da eine nicht-einheitliche Zusammensetzung der Verbindung erwartet wurde, wie bei den anderen Indiumkomplexen.

Ausbeute: 103 mg (0.15 mmol, 77%) gelbe stäbchenförmige Kristalle.

MS (ESI): $m/z = 711.33$ [In(BPI)₂]⁺.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.69$ -8.62 (m, 2H, H^{py}), 8.05-8.00 (m, 2H, Hⁱⁱ), 7.97-7.87 (m, 2H, H^{py}), 7.68-7.61 (m, 2H, Hⁱⁱ), 7.58-7.51 (m, 2H, H^{py}), 7.38-7.29 (m, 2H, H^{py}), 3.17 (q, 6H, $J = 7.3$ Hz, N-(CH₂-CH₃)₃), 1.48 (t, 12H, $J = 7.3$ Hz, N-(CH₂-CH₃)₃) ppm.

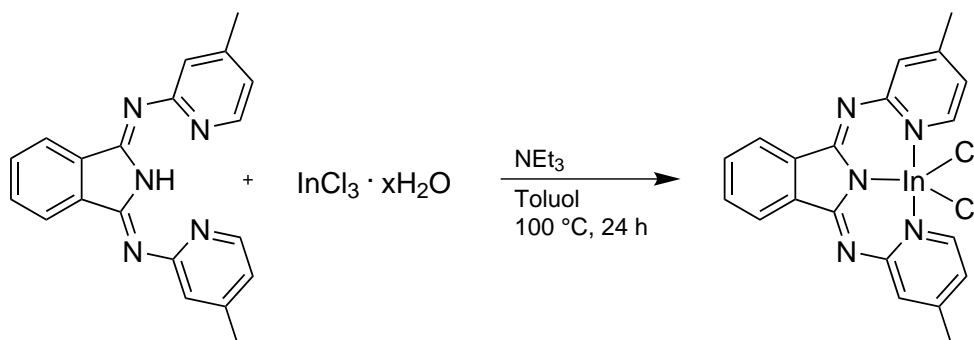
UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 284, 310, 324, 339, 356, 392, 415, 442$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3420$ (m, br), 2969 (m), 2933 (m), 2794 (w), 2762 (m), 2681 (m), 2480 (w), 1643 (w), 1578 (vs), 1539 (s), 1469 (vs), 1430 (m), 1398 (m), 1364 (w), 1313 (w), 1292 (w), 1273 (w), 1242 (w), 1187 (w), 1056 (m), 1034 (w) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb89bb

Kristallisation:	Langsames Abkühlen des Reaktionsgemischs auf RT
Summenformel:	C ₁₈ H ₁₂ I ₂ InN ₅
Molekulargewicht:	666.95 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.53° < θ < 29.00°, 39536 Reflexe gemessen, 5070 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0411$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.40 x 0.10 x 0.07 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.4733(4)$ Å, $b = 10.9325(6)$ Å, $c = 12.2493(7)$ Å $\alpha = 86.655(5)^\circ$, $\beta = 82.808(5)^\circ$, $\gamma = 74.522(5)^\circ$ $V = 956.58(9)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5070 / 0 / 235
Gütefaktor basierend auf F^2	1.084
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0193$, $wR_2 = 0.0401$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0416$
Restelektronendichte	0.504 / -0.669 eÅ ⁻³

8.2.8.4 (1,3-Bis((4-methylpyridin-2-yl)imino)isoindolinato)indium(III)dichlorid ([In(4MeBPI)Cl₂], 98)



Ligand **2** (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtrichlorid Hydrat (50 mg, ca. 0.18 mmol, ca. 1.2 Äq., berechnet mit 3 Äq. H₂O) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 10 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Ölbad langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Sofern keine Kristallisation stattgefunden hat, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

NMR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, da die Verbindung in keinem der getesteten Lösungsmittel ausreichend löslich war (DMSO, Toluol, Dichlormethan, Methanol, Dichlormethan/Methanol 1:1). Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet, weil von einer nicht-einheitlichen Zusammensetzung der Verbindung ausgegangen wurde, wie bei den anderen Indiumkomplexen.

Ausbeute: nicht bestimmt, gelber Feststoff.

MS (ESI): $m/z = 767.45$ [In(BBVK01)₂]⁺.

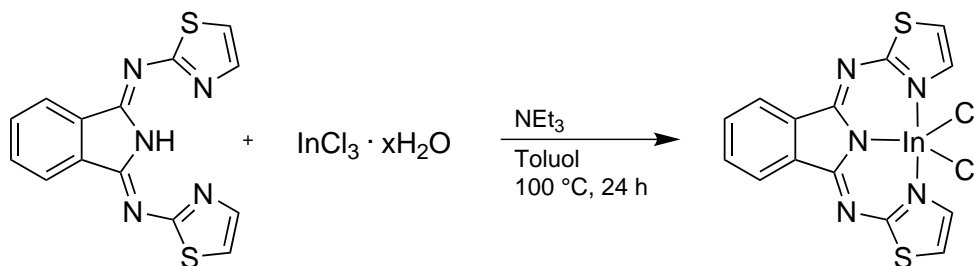
UV/Vis (MeOH): $\lambda = 275, 306, 322, 336, 352, 387, 409, 436$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3051$ (w), 2962 (w), 1639 (m), 1607 (m), 1574 (vs), 1522 (vs), 1470 (vs), 1402 (m), 1360 (m), 1292 (s), 1261 (m), 1236 (m), 1180 (s), 1080 (vs), 1014 (s), 966 (m), 939 (s), 889 (w), 808 (s), 783 (s), 748 (m), 712 (s) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb110bb

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH (1:1) bei RT
Summenformel:	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{InN}_5\text{O}$
Molekulargewicht:	544.14 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $4.70^\circ < \theta < 71.99^\circ$, 64482 Reflexe gemessen, 4120 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0478$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.10 x 0.10 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pbca</i> , $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 13.3716(3)$ Å, $b = 16.6246(3)$ Å, $c = 18.8275(4)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 4185.3(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 71.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4120 / 0 / 278
Gütefaktor basierend auf F^2	1.035
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0234$, $wR_2 = 0.0602$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0248$, $wR_2 = 0.0613$
Restelektronendichte	0.357 / -0.757 eÅ ⁻³

8.2.8.5 (1,3-Bis(thiazol-2-ylimino)isoindolinato)indium(III)dichlorid ([In(BTI)Cl₂], 99)



Ligand **19** (45 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtrichlorid Hydrat (50 mg, ca. 0.18 mmol, ca. 1.2 Äq., berechnet mit 3 Äq. H₂O) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 10 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Beim anschließenden langsamen Abkühlen des Reaktionsgemischs fällt ein oranger, amorpher Feststoff aus. Die Reaktionslösung wird filtriert, der Filterkuchen zweimal in Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan wieder ausgefällt und anschließend aus DCM/MeOH 1:1 umkristallisiert. Dabei werden Kristalle der Zusammensetzung [In(BTI)Cl₂(H₂O)] erhalten.

NMR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, da die Verbindung in keinem der getesteten Lösungsmittel ausreichend löslich war (DMSO, Toluol, Dichlormethan, Methanol, Dichlormethan/Methanol 1:1).

Ausbeute: nicht bestimmt, gelbe blockförmige Kristalle.

MS (ESI): $m/z = 460.02$ [M-Cl]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 292, 302, 361, 381, 413, 439, 470$ nm.

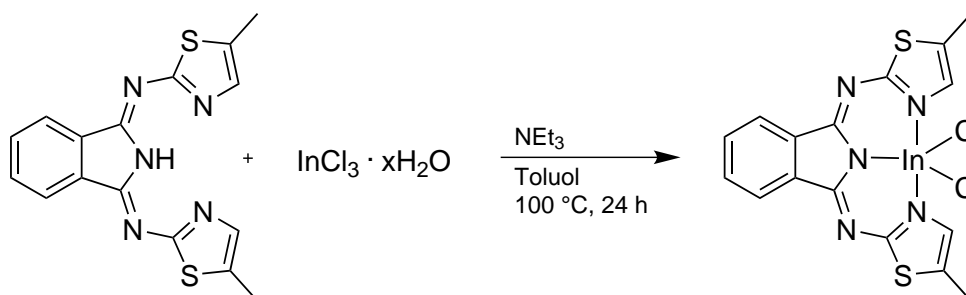
IR (ATR): $\nu = 3051$ (w), 2062 (w), 1639 (m), 1607 (m), 1574 (vs), 1522 (vs), 1470 (vs), 1400 (m), 1360 (m), 1294 (s), 1261 (m), 1238 (m), 1180 (s), 1080 (vs), 1014 (s), 964 (m), 929 (s), 891 (w), 808 (s), 783 (s), 748 (m), 712 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. für [In(BTI)Cl₂(MeOH)] · 3 MeOH: C 34.63, H 3.88, N 11.22;
gef.: C 34.95, H 4.04, N 11.50.

Röntgenstrukturanalyse: bb106bb

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH (1:1) bei RT
Summenformel:	$C_{14}H_{10}Cl_2InN_5OS_2$
Molekulargewicht:	514.11 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.64^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 40225 Reflexe gemessen, 4413 unabhängige [$R_{int} = 0.0306$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.24 x 0.17 x 0.10 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 6.9491(3)$ Å, $b = 10.7215(5)$ Å, $c = 11.7476(5)$ Å $\alpha = 86.958(3)^\circ$, $\beta = 78.965(4)^\circ$, $\gamma = 75.327(4)^\circ$ $V = 831.04(6)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4413 / 0 / 234
Gütefaktor basierend auf F^2	1.032
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0161$, $wR_2 = 0.0368$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0175$, $wR_2 = 0.0374$
Restelektronendichte	0.435 / -0.330 eÅ ⁻³

8.2.8.6 (1,3-Bis((5-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)indium(III)dichlorid ([In(5MeBTI)Cl₂], 100)



Ligand **20** (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtrichlorid Hydrat (50 mg, ca. 0.18 mmol, ca. 1.2 Äq., berechnet mit 3 Äq. H₂O) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 10 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Beim anschließenden langsamen Abkühlen im Ölbad kristallisiert das Produkt als (Triethylammonium)(5MeBTI)-indium(III)trichlorid aus. Kristalle der Zusammensetzung (5MeBTI)indium(III)dichlorid-methanolat werden durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Dichlormethan und Methanol erhalten.

NMR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, da die Verbindung in keinem der getesteten Lösungsmittel ausreichend löslich war (DMSO, Toluol, Dichlormethan, Methanol, Dichlormethan/Methanol 1:1).

Ausbeute: nicht bestimmt, gelbe blockförmige Kristalle.

MS (ESI): $m/z = 488.06$ [M-Cl]⁺.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 300, 311, 370, 391, 426, 454, 487$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3051$ (w), 2962 (w), 1639 (m), 1607 (m), 1574 (vs), 1522 (vs), 1470 (vs), 1400 (m), 1360 (m), 1294 (s), 1262 (m), 1238 (m), 1180 (s), 1080 (vs), 1014 (s), 966 (m), 939 (s), 889 (w), 808 (s), 783 (s), 748 (m), 712 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber. für [In(5MeBTI)Cl₂(H₂O)] · 1.9 MeOH: C 35.65, H 3.61, N 11.61; gef.: C 35.67, H 3.50, N 11.52.

Röntgenstrukturanalyse: bb105bb (**100a**)

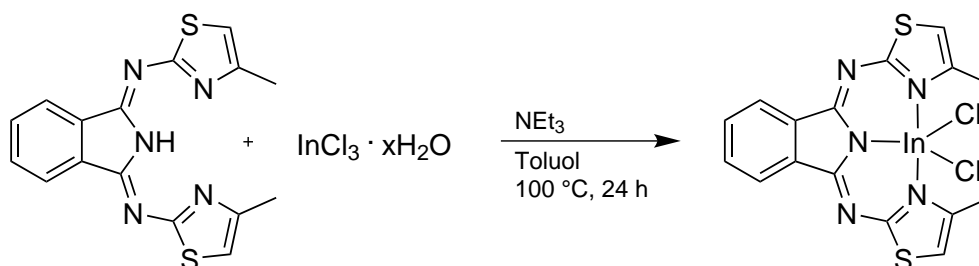
Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH (1:1) bei RT
Summenformel:	C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ InN ₅ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	588.23 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.20° < θ < 30.00°, 93121 Reflexe gemessen, 6486 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0484$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.27 x 0.25 x 0.10 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$

Zellkonstanten:	$a = 8.8812(2) \text{ \AA}$, $b = 18.5302(4) \text{ \AA}$, $c = 13.9485(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 104.129(2)^\circ$ $V = 2226.07(8) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 30.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6486 / 0 / 283
Gütefaktor basierend auf F^2	1.059
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0205$, $wR_2 = 0.0420$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0267$, $wR_2 = 0.0443$
Restelektronendichte	$0.521 / -0.501 \text{ e\AA}^{-3}$

Röntgenstrukturanalyse: bb101bb (100b)

Kristallisation:	Langsames Abkühlen des Reaktionsgemischs auf RT
Summenformel:	$\text{C}_{22}\text{H}_{29.25}\text{Cl}_3\text{InN}_6\text{O}_{0.5}\text{S}_2$
Molekulargewicht:	672.64 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 \AA), $3.90^\circ < \theta < 71.99^\circ$, 43868 Reflexe gemessen, 5422 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0688$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	$0.13 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 10.7153(6) \text{ \AA}$, $b = 15.5010(8) \text{ \AA}$, $c = 16.642(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.359(5)^\circ$ $V = 2756.2(3) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 71.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5422 / 3 / 334
Gütefaktor basierend auf F^2	1.116
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0424$, $wR_2 = 0.0894$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0521$, $wR_2 = 0.0935$
Restelektronendichte	$1.216 / -0.947 \text{ e\AA}^{-3}$

8.2.8.7 (1,3-Bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)indium(III)dichlorid ([In(4MeBTI)Cl₂], 101)



Ligand **21** (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.), Indiumtrichlorid Hydrat (50 mg, ca. 0.18 mmol, ca. 1.2 Äq., berechnet mit 3 Äq. H₂O) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in 10 mL Toluol 24 Stunden auf 100 °C erwärmt. Beim anschließenden langsamen Abkühlen im Ölbad kristallisiert das Produkt als (BB75)indium(III)dichlorid aus. Kristalle derselben Zusammensetzung, aber mit unterschiedlichen Zellparametern, werden beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches erhalten.

Die Verbindung ist im Massenspektrum (ESI) nicht sichtbar. NMR-Spektren konnten nicht aufgenommen werden, da die Verbindung in keinem der getesteten Lösungsmittel ausreichend löslich war (DMSO, Toluol, Dichlormethan, Methanol, Dichlormethan/Methanol 1:1). Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet, da die Zusammensetzung nicht einheitlich ist (siehe Kristallstrukturen).

Ausbeute: nicht bestimmt, dunkelgelbe blockförmige Kristalle.

UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda = 292, 317, 384, 408, 433$ nm.

IR (ATR): $\nu = 3238$ (w), 3084 (w), 2962 (w), 2914 (w), 1610 (s), 1518 (m), 1472 (m), 1418 (m), 1366 (w), 1298 (m), 1259 (s), 1213 (m), 1194 (m), 1090 (s), 1036 (vs), 1016 (vs), 858 (m), 793 (vs), 700 (vs), 621 (m) cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse: bb107bb (**101a**)

Kristallisation:	Langsames Abkühlen des Reaktionsgemischs auf RT
Summenformel:	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ InN ₅ S ₂
Molekulargewicht:	524.15 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.40° < θ < 28.99°, 82237 Reflexe gemessen, 5024 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0355$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.25 x 0.25 x 0.09 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.3279(2)$ Å, $b = 8.4587(2)$ Å, $c = 17.3851(5)$ Å $\alpha = 95.911(2)^\circ$, $\beta = 97.397(2)^\circ$, $\gamma = 115.143(2)^\circ$ $V = 952.34(4)$ Å ³

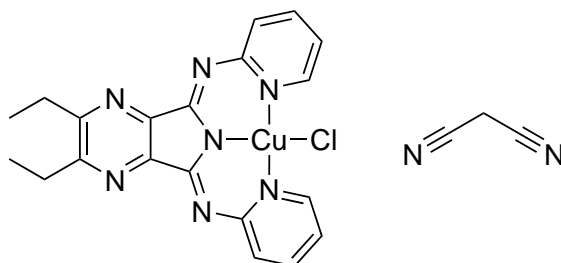
Vollständigkeit:	99.5% bis $\theta = 28.99^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5024 / 0 / 237
Gütefaktor basierend auf F^2	1.226
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0308$, $wR_2 = 0.0780$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0316$, $wR_2 = 0.0783$
Restelektronendichte	2.339 / -0.976 eÅ ⁻³

Röntgenstrukturanalyse: bb109bb (101b)

Kristallisation:	Verdampfen einer Lösung in DCM/MeOH (1:1) bei RT
Summenformel:	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ InN ₅ S ₂
Molekulargewicht:	524.15 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.19^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 49121 Reflexe gemessen, 5079 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0479$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.32 x 0.18 x 0.08 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 8.4561(4)$ Å, $b = 9.9444(4)$ Å, $c = 12.1512(4)$ Å $\alpha = 81.147(3)^\circ$, $\beta = 86.401(3)^\circ$, $\gamma = 70.560(4)^\circ$ $V = 952.00(7)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5079 / 0 / 237
Gütefaktor basierend auf F^2	1.082
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0221$, $wR_2 = 0.0489$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0511$
Restelektronendichte	0.552 / -0.614 eÅ ⁻³

8.2.9 Koordinationspolymere

8.2.9.1 (2,3-Diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)chlorid, kokristallisiert mit Dicyanomethan ([Cu(BPP(Et))Cl]·(dcm), 102)

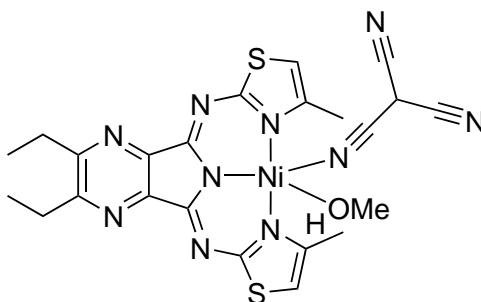


Kupferkomplex **53** wird in Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von Dicyanomethan (dcm) in Methanol überschichtet. Beim langsamen Verdampfen bei Raumtemperatur entstehen neben amorphem, braunem Feststoff auch einzelne Kristalle. Die Kristallisation konnte nicht reproduziert werden.

Röntgenstrukturanalyse: bb93bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung von BB189CuCl mit einer MeOH-Lösung von dcm
Summenformel:	C ₄₉ H ₄₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₂₀
Molekulargewicht:	1109.01 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.32° < θ < 27.00°, 88743 Reflexe gemessen, 5347 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0712$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.36 x 0.36 x 0.36 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, C2/c, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 17.2431(8) Å, b = 18.8884(8) Å, c = 15.6032(7) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105.388(5)^\circ$ V = 4899.7(4) Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5347 / 0 / 334
Gütefaktor basierend auf F ²	1.091
R-Werte für [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0514, wR ₂ = 0.1281
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0618, wR ₂ = 0.1352
Restelektronendichte	0.753 / -0.727 eÅ ⁻³

8.2.9.2 (2,3-Diethyl-5,7-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)nickel(II)tricyanmethanid ([Ni(4MeBTP(Et))(tcm)(MeOH)], 103)

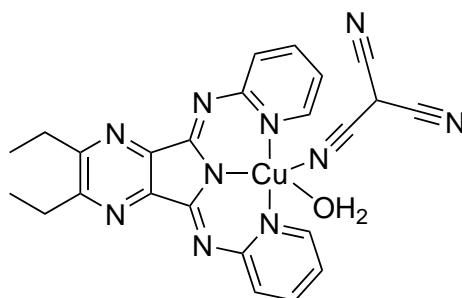


Nickelkomplex **93** wird in Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von Kaliumtricyanmethanid in Methanol überschichtet. Beim langsamen Verdampfen bei Raumtemperatur entstehen einzelne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb112bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung von BB321Ni mit einer MeOH-Lösung von K(tcm)
Summenformel:	C ₂₃ H ₂₂ N ₁₀ NiOS ₂
Molekulargewicht:	577.33 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.324° < θ < 29.499°, 58424 Reflexe gemessen, 7181 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0659$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.28 x 0.07 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 9.3388(6)$ Å, $b = 10.7188(6)$ Å, $c = 13.8612(6)$ Å $\alpha = 94.152(4)^\circ$, $\beta = 107.123(5)^\circ$, $\gamma = 100.164(5)^\circ$ $V = 1293.8(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 25.242^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7181 / 0 / 343
Gütefaktor basierend auf F^2	1.039
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0394$, $wR_2 = 0.0752$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0560$, $wR_2 = 0.0807$
Restelektronendichte	0.435 / -0.342 eÅ ⁻³

8.2.9.3 (2,3-Diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)tricyanmethanid ([Cu(BPP(Et))(tcm)(H₂O)]·MeOH, 104)

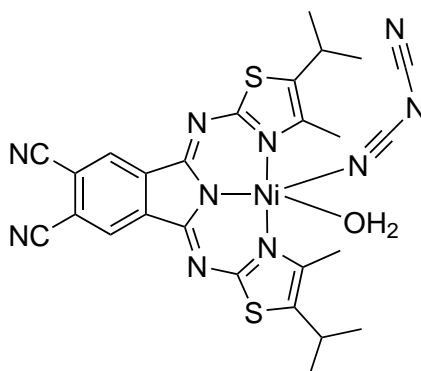


Kupferkomplex **53** wird in Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von Kaliumtricyanmethanid in Methanol überschichtet. Beim langsamen Verdampfen bei Raumtemperatur entstehen einzelne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb111bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung von BB189CuCl mit einer MeOH-Lösung von K(tcm)
Summenformel:	C ₂₅ H ₂₄ CuN ₁₀ O ₂
Molekulargewicht:	560.08 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.416° < θ < 29.999°, 104389 Reflexe gemessen, 7250 unabhängige [R _{int} = 0.0423]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.33 x 0.26 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	triklin, P $\bar{1}$, Z = 2
Zellkonstanten:	a = 9.1242(4) Å, b = 11.1367(3) Å, c = 14.1893(5) Å α = 70.838(3)°, β = 87.634(3)°, γ = 68.109(3)° V = 1258.32(9) Å ³
Vollständigkeit:	99.8% bis θ = 25.242°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7250 / 0 / 358
Gütefaktor basierend auf F ²	1.051
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0670
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0337, wR ₂ = 0.0690
Restelektronendichte	0.507 / -0.296 eÅ ⁻³

8.2.9.4 (5,6-Dicyano-1,3-bis((5-isopropyl-4-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolinato)-nickel(II)dicyanamid ([Ni(4Me5iPrBTI(CN))(dca)(H₂O)], 105)



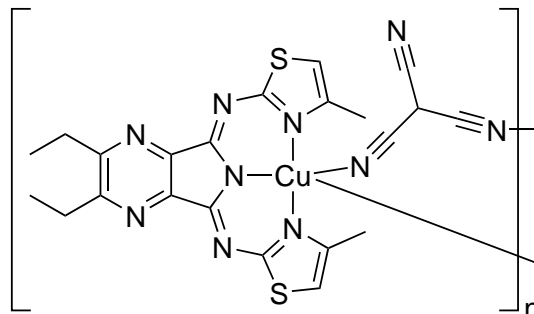
Nickelkomplex **92** (53 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) und Natriumdicyanamid (8 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äq.) werden in 15 mL Methanol gelöst und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen am Vakuum getrocknet und das Rohprodukt aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert.

Ausbeute: Einzelne dunkelrote Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb84bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DMSO-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	C ₂₆ H ₂₄ N ₁₀ NiOS ₂
Molekulargewicht:	615.38 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.21° < θ < 27.00°, 18091 Reflexe gemessen, 5959 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0410$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.20 x 0.17 x 0.03 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 9.910(1)$ Å, $b = 11.310(1)$ Å, $c = 14.175(2)$ Å $\alpha = 111.24(1)^\circ$, $\beta = 107.31(1)^\circ$, $\gamma = 95.220(8)^\circ$ $V = 1378.0(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.0% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5959 / 3 / 416
Gütefaktor basierend auf F^2	1.086
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0506$, $wR_2 = 0.1074$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0712$, $wR_2 = 0.1165$
Restelektronendichte	0.500 / -0.392 eÅ ⁻³

8.2.9.5 (2,3-Diethyl-5,7-bis((4-methylthiazol-2-yl)imino)-5,7-dihydropyrrolo-[3,4-b]pyrazinato)kupfer(II)tricyanmethanid
 ([Cu(4MeBTP(Et))(tcm)(H₂O)]·MeOH, 106)

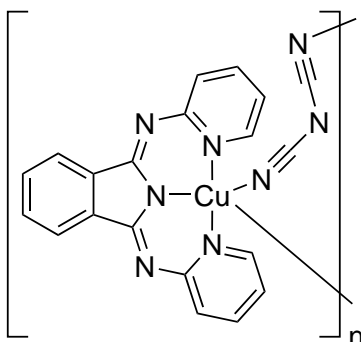


Kupferkomplex **69** wird in Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von Kaliumtricyanmethanid in Methanol überschichtet. Beim langsamen Verdampfen bei Raumtemperatur entstehen einzelne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb113bb

Kristallisation:	Überschichten einer DCM-Lösung von BB321Cu mit einer MeOH-Lösung von K(tcm)
Summenformel:	C _{23.50} H ₂₄ CuN ₁₀ O ₂ S ₂
Molekulargewicht:	606.19 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), 2.546° < θ < 26.999°, 192900 Reflexe gemessen, 11803 unabhängige [R _{int} = 0.0785]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.42 x 0.23 x 0.15 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Pbca</i> , Z = 16
Zellkonstanten:	a = 26.014(1) Å, b = 15.6735(6) Å, c = 26.633(2) Å α = β = γ = 90° V = 10858.9(8) Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis θ = 25.242°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	11803 / 8 / 753
Gütefaktor basierend auf F ²	1.192
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0862, wR ₂ = 0.1941
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0998, wR ₂ = 0.2003
Restelektronendichte	1.142 / -1.310 eÅ ⁻³

8.2.9.6 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)dicyanamid ([Cu(BPI)(dca)], 107)



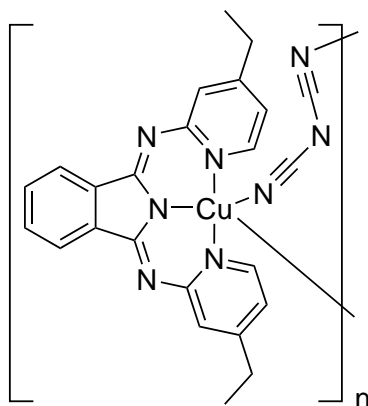
Kupferkomplex **36** (50 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wird in 20 mL Dichlormethan gelöst und unter starkem Rühren eine Lösung von Natriumdicyanamid (11 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in Wasser dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein hellgrüner Feststoff ausfällt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen am Vakuum getrocknet und das Rohprodukt aus *N,N*-Dimethylformamid umkristallisiert.

Ausbeute: Einzelne hellgrüne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb40bb2

Kristallisation:	Langsames Abkühlen einer DMF-Lösung von 60 °C auf 8 °C
Summenformel:	C ₂₀ H ₁₂ CuN ₈
Molekulargewicht:	427.92 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.979° < θ < 75.825°, 38747 Reflexe gemessen, 7324 unabhängige [R _{int} = 0.1085]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.30 x 0.15 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 7.3904(2) Å, b = 21.545(2) Å, c = 23.519(2) Å α = γ = 90°, β = 109.116(4)° V = 3538.3(3) Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis θ = 66.500°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7324 / 0 / 523
Gütefaktor basierend auf F ²	1.057
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1048, wR ₂ = 0.2887
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1179, wR ₂ = 0.3007
Restelektronendichte	3.891 / -1.194 eÅ ⁻³

8.2.9.7 (1,3-Bis(4-ethylpyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)dicyanamid ([Cu(4EtBPI)(dca)], 108)



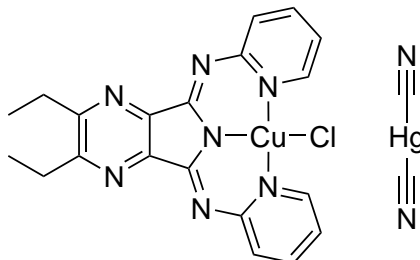
Kupferkomplex **40** (30 mg, 63 μ mol, 1.0 Äq.) und Natriumdicyanamid (6 mg, 63 μ mol, 1.0 Äq.) werden in 3 mL Methanol gelöst und 65 Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein hellgrüner Feststoff ausfällt. Anschließend wird filtriert, der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen und durch Eindiffundieren von *n*-Heptan kristallisiert.

Ausbeute: Einzelne grüne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb84bb

Kristallisation:	Diffusion von <i>n</i> -Heptan in eine DCM-Lösung
Summenformel:	C ₂₄ H ₂₀ CuN ₈
Molekulargewicht:	484.02 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 4.009° < θ < 74.978°, 9284 Reflexe gemessen, 9284 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.055$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.30 x 0.08 x 0.07 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 7.4585(4)$ Å, $b = 11.2715(6)$ Å, $c = 13.9750(8)$ Å $\alpha = 89.686(5)^\circ$, $\beta = 84.427(5)^\circ$, $\gamma = 78.063(5)^\circ$ $V = 1143.9(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 67.684^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9284 / 0 / 301
Gütefaktor basierend auf F^2	1.055
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0632$, $wR_2 = 0.1789$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0658$, $wR_2 = 0.1826$
Restelektronendichte	0.587 / -1.002 eÅ ⁻³

8.2.9.8 (2,3-Diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-
kupfer(II)chlorid, kokristallisiert mit Quecksilberdicyanid
[Cu(BPP(Et))(Cl)]·Hg(CN)₂, 109



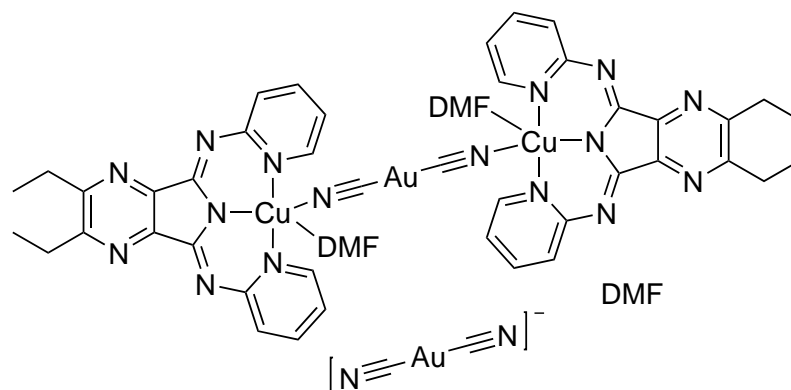
Kupferkomplex **53** und Quecksilberdicyanid werden in Dichlormethan gelöst und 24 Stunden gerührt. Beim anschließenden langsamen Verdampfen bei Raumtemperatur entstehen einzelne Kristalle. Die Kristallisation konnte nicht reproduziert werden.

Röntgenstrukturanalyse: bb119bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	C ₂₂ H ₁₈ ClCuHgN ₉
Molekulargewicht:	708.03 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.621° < θ < 69.995°, 12515 Reflexe gemessen, 12515 unabhängige [R _{int} = 0.193]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.18 x 0.08 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	triklin, P $\bar{1}$, Z = 2
Zellkonstanten:	a = 8.46(2) Å, b = 10.885(9) Å, c = 12.67(2) Å α = 105.32(8)°, β = 91.3(1)°, γ = 94.35(9)° V = 1121(2) Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis θ = 67.684°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	12515 / 0 / 321
Gütefaktor basierend auf F ²	1.078
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0821, wR ₂ = 0.2213
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0844, wR ₂ = 0.2250
Restelektronendichte	4.633 / -4.078 eÅ ⁻³

8.2.9.9 Bis((2,3-diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)(dimethylformamid))dicyanidoaurat, kokristallisiert mit Dicyanidoaurat und *N,N*-Dimethyl-formamid

$$[(\text{Cu}(\text{BPP}(\text{Et}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)(\text{DMF})_2)[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{DMF}, 110)$$

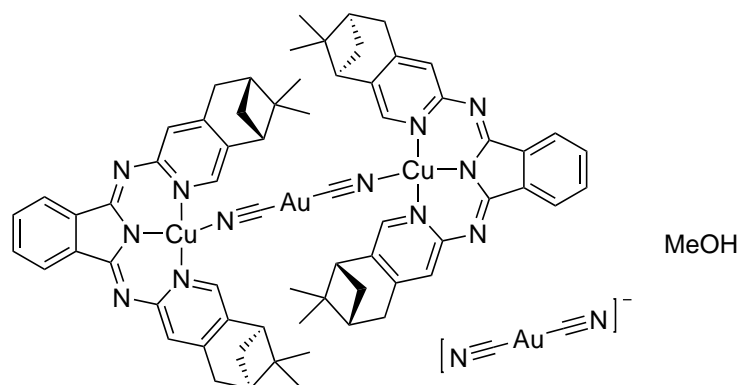


Kupferkomplex **53** und Kaliumdicyanidoaurat(I) werden in Methanol gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der grüne Feststoff abfiltriert, mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Einzelne Einkristalle können durch Verdampfen einer Lösung in DMF bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Kristallisation konnte nicht reproduziert werden.

Röntgenstrukturanalyse: bb104bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{Au}_2\text{Cu}_2\text{N}_{22}\text{O}_4$
Molekulargewicht:	1630.30 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.60^\circ < \theta < 75.00^\circ$, 48888 Reflexe gemessen, 6191 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0499$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.22 x 0.04 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $C2/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 25.2003(7)$ Å, $b = 17.1538(4)$ Å, $c = 14.2710(4)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 102.975(3)^\circ$ $V = 6011.6(3)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 75.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6191 / 0 / 396
Gütefaktor basierend auf F^2	1.047
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0269$, $wR_2 = 0.0693$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0699$
Restelektronendichte	0.922 / -1.611 eÅ ⁻³

8.2.9.10 Di((1,3-bis((6*R*,8*R*)-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoisochinolin-3-ylimino)isoindolinato)kupfer(II))dicyanidoaurat, kokristallisiert mit Dicyanidoaurat und Methanol ($[(\text{Cu}(\text{myrBPI}))_2(\text{Au}(\text{CN})_2)][\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot \text{MeOH}$, 111)



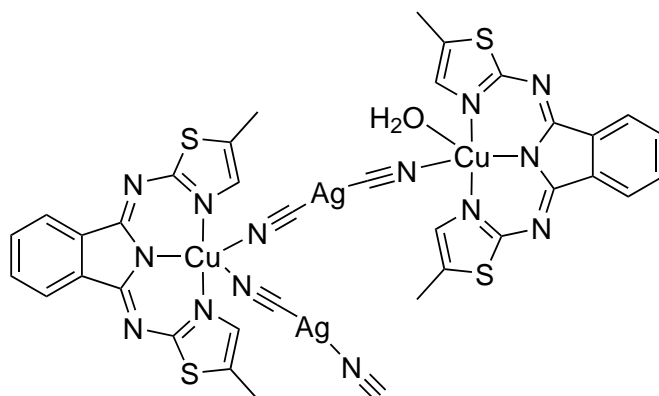
Kupferkomplex **41** (20 mg, 33 μmol , 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoaurat(I) (10 mg, 33 μmol , 1.0 Äq.) werden in 20 mL Methanol gelöst und 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Dichlormethan/Methanol 1:1 aufgenommen und über Kieselgur filtriert.

Ausbeute: Einzelne grüne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb66bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DCM/MeOH-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$C_{70}H_{72}Au_2Cu_2N_{14}O_2$
Molekulargewicht:	1662.43 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.67^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 80551 Reflexe gemessen, 16670 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0362$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.39 x 0.28 x 0.06 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P1$, $Z = 1$
Zellkonstanten:	$a = 6.9386(2)$ Å, $b = 14.9151(4)$ Å, $c = 15.4741(4)$ Å $\alpha = 98.174(2)^\circ$, $\beta = 95.786(2)^\circ$, $\gamma = 90.709(2)^\circ$ $V = 1576.49(7)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	16670 / 3 / 643
Gütefaktor basierend auf F^2	1.022
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0289$, $wR_2 = 0.0663$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0686$
Absoluter Strukturparameter ^{citeFlack}	-0.018(4)
Restelektronendichte	1.113 / -1.481 eÅ ⁻³

8.2.9.11 (1,3-Bis((5-methylthiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)dicyanidoargentat
 $[(\text{Cu}(\text{5MeBTI})(\text{Ag}(\text{CN})_2))_2(\text{Ag}(\text{CN})(\text{NC}))(\text{H}_2\text{O})]$, 112)



Kupferkomplex **57** (10 mg, 22 μmol , 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoargentat(I) (4 mg, 22 μmol , 1.0 Äq.) werden in 3 mL Methanol gelöst und 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Einzelne gelbe Kristalle.

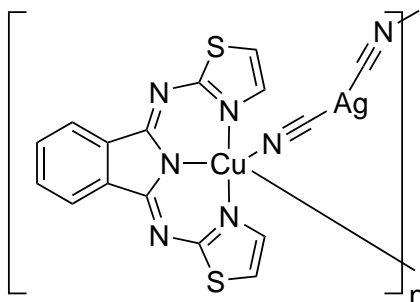
Röntgenstrukturanalyse: bb42bb

Die postulierte Umwandlung einer Cyano- in eine Isonitrilgruppe (S. 111) ergab sich aus dem Vergleich der entsprechenden Strukturverfeinerungen. Eine Verfeinerung als Cyanogruppe ist instabil und konvergiert nicht, außerdem sind Fixierungen des C-N-Bindungsabstands und der Ellipsoide nötig, um chemisch sinnvolle Werte zu erreichen. Im Fall der Verfeinerung als Isonitrilgruppe kann auf die Fixierungen verzichtet werden und die Verfeinerung konvergiert.

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_4$
Molekulargewicht:	1141.77 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.78^\circ < \theta < 69.99^\circ$, 52640 Reflexe gemessen, 7560 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0523$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.17 x 0.03 x 0.01 mm ³

Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 13.7739(9) \text{ \AA}$, $b = 7.7814(5) \text{ \AA}$, $c = 37.679(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96.560(6)^\circ$ $V = 4012.0(5) \text{ \AA}^3$
Vollständigkeit:	99.5% bis $\theta = 68.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7560 / 0 / 544
Gütefaktor basierend auf F^2	1.168
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0355$, $wR_2 = 0.0728$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 = 0.0758$
Restelektronendichte	0.589 / -0.597 e\AA^{-3}

8.2.9.12 (1,3-Bis((thiazol-2-yl)imino)isoindolino)kupfer(II)dicyanidoargentat
 $[(\text{Cu}(\text{BTI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)]$, 113)



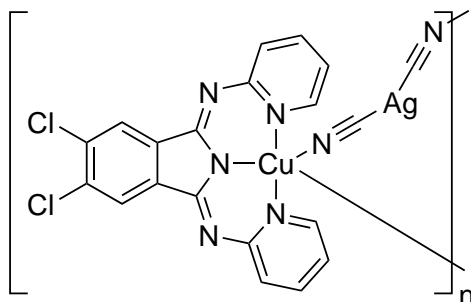
Kupferkomplex **56** (5 mg, 12 μmol , 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoargentat(I) (2.3 mg, 12 μmol , 1.0 Äq.) werden in 2 mL Methanol gelöst und 26.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus *N,N*-Dimethylformamid umkristallisiert.

Ausbeute: Einzelne dunkelgelbe Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb72bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{AgCuN}_7\text{S}_2$
Molekulargewicht:	533.82 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.633^\circ < \theta < 28.997^\circ$, 71829 Reflexe gemessen, 4787 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0858$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.37 x 0.23 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$
Zellkonstanten:	$a = 7.6731(3)$ Å, $b = 29.353(1)$ Å, $c = 8.0395(3)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.081(3)^\circ$ $V = 1806.1(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 25.242^\circ$
Absorptionskorrektur:	keine
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4787 / 0 / 244
Gütefaktor basierend auf F^2	1.216
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0608$, $wR_2 = 0.1365$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0663$, $wR_2 = 0.1390$
Restelektronendichte	2.405 / -4.183 eÅ ⁻³

8.2.9.13 (5,6-Dichlor-1,3-bis(pyridin-2-ylimino)isoindolino)kupfer(II)dicyanidoargentat
 $[\text{Cu}(\text{BPI}(\text{Cl}))(\text{Ag}(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 114)



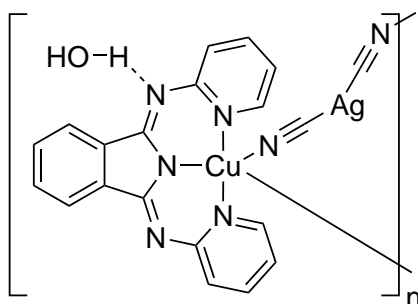
Kupferkomplex **46** (20 mg, 41 μmol , 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoargentat(I) (8 mg, 41 μmol , 1.0 Äq.) werden in 6 mL Methanol gelöst und 8.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: Einzelne grüngelbe Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb23bb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeOH-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{AgCl}_2\text{CuN}_7$
Molekulargewicht:	590.66 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.483^\circ < \theta < 67.986^\circ$, 7410 Reflexe gemessen, 7410 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.1245$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.10 x 0.08 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, <i>Iba</i> 2, $Z = 16$
Zellkonstanten:	$a = 47.390(3)$ Å, $b = 13.1694(6)$ Å, $c = 14.0406(6)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 8762.7(7)$ Å ³
Vollständigkeit:	100.0% bis $\theta = 67.6790^\circ$
Absorptionskorrektur:	keine
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7410 / 1 / 559
Gütefaktor basierend auf F^2	1.024
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0590$, $wR_2 = 0.1490$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0623$, $wR_2 = 0.1512$
Restelektronendichte	1.639 / -1.845 eÅ ⁻³

8.2.9.14 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)dicyanidoargentat
 $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 115)



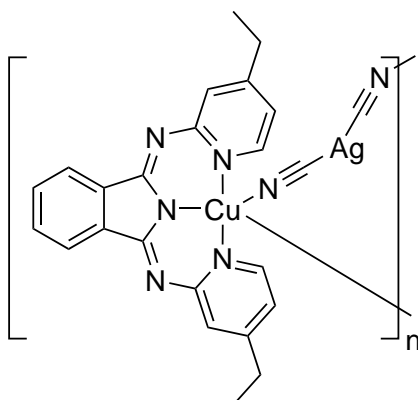
Kupferkomplex **36** (50 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoargentat(I) (24 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) werden in 20 mL Methanol gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb weniger Minuten ein hellgrüner Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 mg (0.08 mmol, 82%) hellgrüner Feststoff.

Röntgenstrukturanalyse: bb44bb

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{AgCuN}_7\text{O}$
Molekulargewicht:	539.79 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), $3.86^\circ < \theta < 75.93^\circ$, 52013 Reflexe gemessen, 3947 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0399$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.19 x 0.12 x 0.01 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $C2/c$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 23.166(1)$ Å, $b = 7.4354(2)$ Å, $c = 22.2470(8)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.021(4)^\circ$ $V = 3784.6(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 75.93^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3947 / 0 / 279
Gütefaktor basierend auf F^2	1.037
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0206$, $wR_2 = 0.0549$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0212$, $wR_2 = 0.0554$
Restelektronendichte	0.364 / -0.518 eÅ ⁻³

8.2.9.15 (1,3-Bis(4-ethylpyridin-2-ylimino)isoindolinato)kupfer(II)dicyanidoargentat
 $[\text{Cu}(\text{4EtBPI})(\text{Ag}(\text{CN})_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 116)

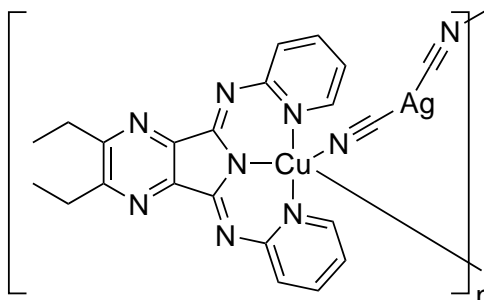


Kupferkomplex **40** (20 mg, 42 μmol , 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoargentat(I) (8 mg, 42 μmol , 1.0 Äq.) werden in 8 mL Methanol gelöst und 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Beim anschließenden Verdampfen der Methanol-Lösung entstehen einzelne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb58bb

Kristallisation:	Verdampfen einer MeOH-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AgCuN}_7$
Molekulargewicht:	577.88 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.69^\circ < \theta < 30.00^\circ$, 64422 Reflexe gemessen, 6302 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0418$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.19 x 0.17 x 0.06 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $C2/c$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 25.3323(8)$ Å, $b = 7.9720(2)$ Å, $c = 22.8968(7)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.707(3)^\circ$ $V = 4353.2(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.7% bis $\theta = 29.50^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6302 / 0 / 300
Gütefaktor basierend auf F^2	1.200
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0268$, $wR_2 = 0.0533$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0556$
Restelektronendichte	0.547 / -0.393 eÅ ⁻³

8.2.9.16 (2,3-Diethyl-5,7-bis(pyridin-2-ylimino)-5,7-dihydropyrrolo[3,4-b]pyrazinato)-kupfer(II)dicyanidoargentat ([Cu(BPP(Et))(Ag(CN)₂)], 117)



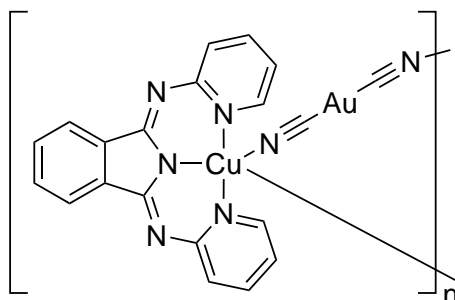
Kupferkomplex **52** und Kaliumdicyanidoargentat(I) werden in Methanol gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: Einzelne grüne Kristalle.

Röntgenstrukturanalyse: bb92bb2

Kristallisation:	Verdampfen einer MeOH-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	C ₂₂ H ₁₈ CuN ₉
Molekulargewicht:	579.86 g/mol
Messung:	Cu-Strahlung (1.54184 Å), 3.325° < θ < 69.998°, 33596 Reflexe gemessen, 9205 unabhängige [R _{int} = 0.0404]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.22 x 0.15 x 0.04 mm ³
Raumgruppe:	triklin, P $\bar{1}$, Z = 4
Zellkonstanten:	a = 12.447(2) Å, b = 14.233(2) Å, c = 15.285(2) Å α = 84.083(8)°, β = 73.890(8)°, γ = 69.07(1)° V = 2429.9(4) Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis θ = 67.684°
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9205 / 0 / 599
Gütefaktor basierend auf F ²	1.043
R-Werte für [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0537, wR ₂ = 0.1363
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0586, wR ₂ = 0.1402
Restelektronendichte	1.343 / -3.109 eÅ ⁻³

8.2.9.17 (1,3-Bis(pyridin-2-ylimino)isoindolato)kupfer(II)dicyanidoaurat
 $[\text{Cu}(\text{BPI})(\text{Au}(\text{CN})_2)]$, 118)



Kupferkomplex **36** (100 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumdicyanidoaurat(I) (70 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) werden in 50 mL Methanol gelöst und 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb weniger Minuten ein hellgrüner Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der Filterkuchen mit Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (0.11 mmol, 47%) hellgrüner Feststoff.

Röntgenstrukturanalyse: bb17bb (118)

Kristallisation:	Verdampfen einer MeOH-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{AuCuN}_7$
Molekulargewicht:	610.87 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.52^\circ < \theta < 27.00^\circ$, 161294 Reflexe gemessen, 8560 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0635$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.47 x 0.05 x 0.02 mm ³
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$, $Z = 8$
Zellkonstanten:	$a = 15.3129(4)$ Å, $b = 19.3458(3)$ Å, $c = 13.8727(3)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107.349(2)^\circ$ $V = 3922.7(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.9% bis $\theta = 27.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	8560 / 0 / 523
Gütefaktor basierend auf F^2	1.035
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0209$, $wR_2 = 0.0408$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0310$, $wR_2 = 0.0434$
Restelektronendichte	1.067 / -0.410 eÅ ⁻³

Röntgenstrukturanalyse: bb45bb (119)

Kristallisation:	Verdampfen einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur
Summenformel:	$C_{43}H_{33}Au_2Cu_2N_{15}O_2$
Molekulargewicht:	1312.86 g/mol
Messung:	Mo-Strahlung (0.71073 Å), $2.30^\circ < \theta < 29.00^\circ$, 56661 Reflexe gemessen, 11561 unabhängige [$R_{\text{int}} = 0.0454$]
Temperatur:	100(2) K
Kristallgröße:	0.17 x 0.10 x 0.06 mm ³
Raumgruppe:	triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$
Zellkonstanten:	$a = 13.8136(7)$ Å, $b = 13.8838(5)$ Å, $c = 14.0227(6)$ Å $\alpha = 67.400(4)^\circ$, $\beta = 61.624(5)^\circ$, $\gamma = 79.837(4)^\circ$ $V = 2184.5(2)$ Å ³
Vollständigkeit:	99.6% bis $\theta = 29.00^\circ$
Absorptionskorrektur:	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	11561 / 20 / 635
Gütefaktor basierend auf F^2	1.052
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0240$, $wR_2 = 0.0457$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0362$, $wR_2 = 0.0492$
Restelektronendichte	1.238 / -0.667 eÅ ⁻³

Verbindung **120** siehe Seite 279

Literaturverzeichnis

- [1] R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3735-3744.
- [2] J. S. Miller, J. L. Manson, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 563-570.
- [3] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2127-2157.
- [4] M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 157-166.
- [5] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804.
- [6] S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 240-279.
- [7] G. K. H. Shimizu, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2519-2526.
- [8] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 3-20.
- [9] R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 5113-5131.
- [10] K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Crystal Growth & Design* **2009**, 9(7), 2969-2970.
- [11] A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4606-4655.
- [12] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319-330.
- [13] M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(45), 10510-10520.
- [14] D. G. Branzea, A. Guerri, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, L.-M. Chamoreau, C. Sangregorio, A. Caneschi, M. Andruh, *Crystal Growth & Design* **2008**, 8(3), 941-949.
- [15] L. D. DeVries, W. Choe, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, 39, 229-240.
- [16] W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 688-764.
- [17] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334-2375.
- [18] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5666-5667.
- [19] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670-4679.
- [20] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5974-5978.
- [21] R. Custelcean, B. A. Moyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1321-1340.

- [22] E.-X. Coudert, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1905-1916.
- [23] C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13222-13234.
- [24] M. L. Foo, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 310-322.
- [25] D. Tanaka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 922-931.
- [26] M. D. Allendorf, M. E. Foster, F. Léonard, V. Stavila, P. L. Feng, F. P. Doty, K. Leong, E. Yue Ma, S. R. Johnston, A. A. Talin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1182-1195.
- [27] S. Noro, H. Miyasaka, S. Kitagawa, T. Wada, T. Okubo, M. Yamashita, T. Mitani, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 133-146.
- [28] H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3410-3422.
- [29] J. Kohout, L. Jäger, M. Hvastijová, J. Kožíšek, *J. Coord. Chem.* **2000**, 51, 169-218.
- [30] M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 115-136.
- [31] D. Sun, R. Cao, J. Weng, M. Hong, Y. Liang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 291-292.
- [32] Y. Zhao, M. Hong, Y. Liang, R. Cao, W. Li, J. Weng, S. Lu, *Chem. Commun.* **2001**, 1020-1021.
- [33] C. N. R. Rao, A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, A. R. Raju, *Chem. Commun.* **2000**, 39-40.
- [34] C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293-322.
- [35] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14(3), 102-118.
- [36] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136-1149.
- [37] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1544-1546.
- [38] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 133-138.
- [39] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597-636.
- [40] T. Tunyogi, A. Deák, G. Tárkányi, P. Király, G. Pálinkás, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2049-2055.
- [41] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 417-419.
- [42] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3(9), 1451-1457.
- [43] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391-400.
- [44] P. Pyykkö, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4113-4130.
- [45] P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967-1997.
- [46] E. O'Grady, N. Kaltsoyannis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 680-687.
- [47] J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 39(2), 300-303.

- [48] V. Vreshch, W. Shen, B. Nohra, S.-K. Yip, V. W.-W. Yam, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 466-477.
- [49] J. L. Korčok, M. J. Katz, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4866-4871.
- [50] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. Concepción Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*(23), 6002-6006.
- [51] D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6026-6034.
- [52] S. Sarkar, K. Tarafder, P. M. Oppeneer, T. Saha-Dasgupta, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13832-13840.
- [53] K. Fujisawa, S. Imai, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* **1998**, 167-168.
- [54] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2942-2943.
- [55] M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8182-8192.
- [56] C. J. Shorrock, B.-Y. Xue, P. B. Kim, R. J. Batchelor, B. O. Patrick, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6743-6753.
- [57] J.-D. Lin, Z.-H. Li, J.-R. Li, S.-W. Du, *Polyhedron* **2007**, *26*, 107-114.
- [58] N. L. Coker, J. A. Krause Bauer, R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 12-13.
- [59] X. Liu, G.-C. Guo, M.-L. Fu, X.-H. Liu, M.-S. Wang, J.-S. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3679-3685.
- [60] X.-L. Li, M. Tan, K.-J. Zhang, B. Yang, J. Chen, Y.-B. Ai, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 109-118.
- [61] L. Rodríguez, M. Ferrer, R. Crehuet, J. Anglada, J. C. Lima, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7636-7641.
- [62] A. Castiñeiras, R. Pedrido, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1363-1372.
- [63] X. He, V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2111-2123.
- [64] H.-M. Wen, Y.-H. Wu, Y. Fan, L.-Y. Zhang, C.-N. Chen, Z.-N. Chen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2210-2221.
- [65] K. Hanson, L. Roskop, P. Djurovich, L. Griffe, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16247-16255.
- [66] E. W. Y. Wong, J. S. Ovens, D. B. Leznoff, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6781-6787.
- [67] K. Hanson, N. Patel, M. T. Whited, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Org. Lett.* **2011**, *13*(7), 1598-1601.
- [68] C. Kleeberg, *Dissertation*, Marburg, **2007**.
- [69] M. B. Meder, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2716-2722.
- [70] G. Martić, J. T. Engle, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, *14*, 1749-1752.

- [71] T. Váradi, J. S. Pap, M. Giorgi, L. Párkányi, T. Csay, G. Speier, J. Kaizer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1559-1569.
- [72] J. Kaizer, B. Kripli, G. Speier, L. Párkányi, *Polyhedron* **2009**, 28, 933-936.
- [73] B. Kripli, G. Baráth, É. Balogh-Hergovich, M. Giorgi, A. J. Simaan, L. Párkányi, J. S. Pap, J. Kaizer, G. Speier, *Inorg. Chem. Comm.* **2011**, 14, 205-209.
- [74] J. S. Pap, B. Kripli, V. Bányai, M. Giorgi, L. Korecz, T. Gajda, D. Árus, J. Kaizer, G. Speier, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 158-169.
- [75] B. A. Siggelkow, L. H. Gade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2575-2584.
- [76] M. Bröring, C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2210-2216.
- [77] M. Bröring, C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2793-2798.
- [78] M. Bröring, C. Kleeberg, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, 12, 839-844.
- [79] M. Bröring, C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1769-1776.
- [80] M. Bröring, C. Kleeberg, A. Scheja, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 572-577.
- [81] W. O. Siegl, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1872-1878.
- [82] M. B. Meder, I. Haller, L. H. Gade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2005**, 1403-1415.
- [83] W. Schilf, *J. Molecular Struct.* **2004**, 691, 141-148.
- [84] B. Kim, C. Yalaz, D. Pan, *Tet. Lett.* **2012**, 53, 4134-4137.
- [85] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 5008-5012.
- [86] S. D. Ittel, W. G. Peet, *Patent* **1982**, EP 1982/0048024 A1.
- [87] A. Scheja, *Dissertation*, Braunschweig, **2013**.
- [88] K. Hanson, P. I. Djurovich, F. Zahariev, M. S. Gordon, M. E. Thompson, *Patent* **2009**, US 2009/0243468 A1.
- [89] K. Hanson, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Patent* **2012**, US 2012/0153266 A1.
- [90] A. Bretschneider, D. M. Andrada, S. Dechert, S. Meyer, R. A. Mata, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16988-17000.
- [91] M. B. Meder, B. A. Siggelkow, L. H. Gade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1962-1968.
- [92] D. C. Sauer, H. Wadepohl, *Polyhedron* **2014**, 81, 180-187.
- [93] M. Bröring, C. Kleeberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2007**, 1101-1103.
- [94] M. Bröring, C. Kleeberg, S. Köhler, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(14), 6404-6412.

- [95] J. D. Dang, T. P. Bender, *Inorg. Chem. Comm.* **2013**, 30, 147-151.
- [96] O. P. Anderson, A. la Cour, A. Dodd, A. D. Garrett, M. Wicholas, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 122-127.
- [97] M. Wicholas, B. L. Dietrich, O. P. Anderson, A. la Cour, *Acta Cryst.* **2006**, E62, m1689-m1690.
- [98] B. L. Dietrich, J. Egbert, A. M. Morris, M. Wicholas, O. P. Anderson, S. M. Miller, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6476-6481.
- [99] R. R. Gagné, D. N. Marks, *Inorg. Chem.* **1984**, 23(1), 65-74.
- [100] K.-N. T. Tseng, J. W. Kampf, N. K. Szymczak, *Organometallics* **2013**, 32, 2046-2049.
- [101] K.-N. T. Tseng, A. M. Rizzi, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16352-16355.
- [102] B. K. Langlotz, J. Lloret Fillol, J. H. Gross, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10267-10279.
- [103] B. K. Langlotz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4670-4674.
- [104] B. A. Siggelkow, M. B. Meder, C. H. Galka, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3424-3435.
- [105] Q.-HH. Deng, H. Wadepohl, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10769-10772.
- [106] É. Balogh-Hergovich, G. Speier, M. Réglér, M. Giorgi, E. Kuzmann, A. Vértes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1735-1740.
- [107] É. Balogh-Hergovich, G. Speier, *J. Mol. Cat. A* **2005**, 230, 79-83.
- [108] M. Szávuly, R. Csonka, G. Speier, R. Barabás, M. Giorgi, J. Kaizer, *J. Mol. Cat. A* **2014**, 392, 120-126.
- [109] J. S. Pap, M. A. Cranswick, É. Balogh-Hergovich, G. Baráth, M. Giorgi, G. T. Rohde, J. Kaizer, G. Speier, L. Que Jr., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3858-3866.
- [110] M. Szávuly, S. D. Szilvási, R. Csonka, D. Klesitz, G. Speier, M. Giorgi, J. Kaizer, *J. Mol. Cat. A* **2014**, 393, 317-324.
- [111] K. Bakthavachalam, N. D. Reddy, *Organometallics* **2013**, 32, 3174-3184.
- [112] É. Balogh-Hergovich, J. Kaizer, G. Speier, G. Huttner, A. Jacobi, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4224-4229.
- [113] P. T. Selvi, H. Stoeckli-Evans, M. Palaniandavar, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 2110-2118.
- [114] H.-M. Wen, J.-Y. Wang, B. Li, L.-Y. Zhang, C.-N. Chen, Z.-N. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4789-4798.
- [115] K. Hanson, L. Roskop, N. Patel, L. Griffe, P. I. Djurovich, M. S. Gordon, M. E. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2012**, 41, 8648-8659.
- [116] R. Faust, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1136-1142.
- [117] N. D. Draper, R. J. Batchelor, B. C. Sih, Z.-G. Ye, D. B. Leznoff, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1612-1616.

- [118] M. Bröring, S. Prikhodovski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2451-2458.
- [119] S. Choubey, K. Bhar, S. Chattopadhyay, A. Hazra, T. K. Maji, J. Ribasc, B. K. Ghosh, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11551-11554.
- [120] S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 103-130.
- [121] D. R. Turner, A. S. R. Chesman, K. S. Murray, G. B. Deacon, S. R. Batten, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10189-10210.
- [122] J. Kohout, L. Jäger, M. Hvastijová, J. Kožíšek, *J. Coord. Chem.* **2000**, 51, 169-218.
- [123] C. Yuste, A. Bentama, S.-E. Stiriba, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* **2007**, 5190-5200.
- [124] C. Yuste, D. Cangussu de Castro Gomes, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* **2008**, 27, 2577-2584.
- [125] J. Luo, X.-R. Zhang, E.-Q. Gao, W.-Q. Dai, L.-L. Cui, B.-S. Liu, *Chinese J. Chem.* **2008**, 26, 835-841.
- [126] J. Luo, Y. Gao, L.-J. Qiu, B.-S. Liu, X.-R. Zhang, L.-L. Cui, F. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 416, 215-221.
- [127] E. Colacio, F. Lloret, R. Kivekäs, J. Suárez-Varela, M. R. Sundberg, R. Uggla, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 560-565.
- [128] I. P. Y. Shek, W.-Y. Wong, T.-C. Lau, *New J. Chem.* **2000**, 24, 733-734.
- [129] X.-D. Chen, M. Du, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2005**, 4417-4419.
- [130] J.-P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier, E. Colacio, A. J. M. Ávila, J. S. Varela, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1011-1019.
- [131] J. Houben, H. Pohl, *Chem. Ber.* **1907**, 40, 1303-1307.
- [132] L. A. Babadzhanova, N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1095-1098.
- [133] A. P. Tyutyunnik, B. V. Slobodin, R. F. Samigullina, B. Verberck, N. V. Tarakina, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1057-1064.
- [134] J. Houben, H. Pohl, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, 40(2), 1303-1307.
- [135] E. Ott, B. Löpmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1922**, 55(5), 1255-1261.
- [136] S. Trofimenko, E. L. Little Jr., H. F. Mower, *J. Org. Chem.* **1962**, 27(2), 433-438.
- [137] B. Böker, *Diplomarbeit*, Marburg, **2010**.
- [138] N. C. Fletcher, F. R. Keene, M. Ziegler, H. Stoeckli-Evans, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1192-1202.
- [139] M. J. Plater, A. Jeremiah, G. Bourhill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 91-96.

- [140] C. Kleeberg, *Diplomarbeit*, Marburg, **2005**.
- [141] R. P. Linstead, E. G. Noble, J. M. Wright, *J. Chem. Soc.* **1937**, 911-921.
- [142] M. Tada, T. Ito, K. Ohshima, *J. Heterocyclic Chem.* **1986**, 23(6), 1893-1896.
- [143] R. W. Begland, D. R. Hartter, *J. Org. Chem.* **1972**, 37(25), 4136-4145.
- [144] T. Takematsu, H. Segawa, T. Miura, M. Chatani, A. Nakamura, T. Ataka, *Ger. Offen.* **1979**, DE 2854603 A1 19790705.
- [145] V. E. Pushkarev, A. V. Ivanov, I. V. Zhukov, E. V. Shulishov, Yu. V. Tomilov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2004**, 53(3), 554-560.
- [146] W. de Bruine, W. C. B. Smithuysen, D. van Velzen, J. C. Caron, *Patent* **1963**, NL 104899 19630515.
- [147] M. Bröring, C. Kleeberg, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360(10), 3281-3286.
- [148] C. Janiak, T. G. Scharmann, P. Albrecht, F. Marlow, R. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(26), 6307-6308.
- [149] K. M. Fromm, E. D. Gueneau, J.-P. Rivera, G. Bernadinelli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 171-178.
- [150] J. R. Thompson, R. J. Roberts, V. E. Williams, D. B. Leznoff, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9387-9393.
- [151] M. J. Katz, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18435-18444.
- [152] M. J. Katz, P. M. Aguiar, R. J. Batchelor, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, S. Kroeker, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3669-3676.
- [153] B. L. Tran, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17292-17301.
- [154] W. O. Siegl, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, 10, 825-829.
- [155] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876-881.